



Hinc patriam sustinet

**Instituto Superior de Agronomia**  
**Universidade Técnica de Lisboa**



## **TRATAMENTO DE EFLUENTES DE SUINICULTURA POR COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO**

**Estudo Comparativo da Utilização de Biopolímeros versus Coagulantes  
convencionais**

**José Carlos Paiva Correia**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia do Ambiente**

Orientadora: Professora Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte

Co-orientadora: Professora Doutora Rita do Amaral Fragoso

### **Júri:**

Presidente: Doutora Maria Teresa Marques Ferreira da Cunha Cardoso, Professora Associada do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Vogais: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte, Professora Catedrática do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;

Doutora Cláudia Saramago Marques dos Santos Cordovil, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;

Doutora Rita do Amaral Fragoso, Professora Auxiliar Convidada do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;

Mestre Maria Margarida da Costa Ferreira Correia de Oliveira, Assistente da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Santarém, na qualidade de especialista.

Lisboa, 2012

## **Agradecimentos**

Os meus agradecimentos são dirigidos a todos os que permitiram a realização deste trabalho e que, de uma forma ou de outra, nele estiveram envolvidos, mas em especial:

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Elizabeth Duarte e Dr<sup>a</sup>. Rita Fragoso minha co-orientadora, que durante a concretização deste trabalho me ajudaram quer pelos seus conhecimentos, conselhos e orientações, quer pela disponibilidade para ouvir as minhas dúvidas e tecer palavras de incentivo. Agradeço também a ajuda na elaboração da dissertação e artigo, que proporcionaram um maior enriquecimento dos seus conteúdos, não esquecendo a preciosa ajuda no inglês.

Gostaria ainda de agradecer ao meu colega e amigo Henrique, pelo apoio e companhia no laboratório, e pela boa disposição com que realizamos as muitas experiências, mesmo após um dia de trabalho.

Ao Senhor Domingos, pela simpatia e pela sua grande ajuda na realização de análises físico-químicas.

A todos os amigos, em especial ao meu cunhado, que estiveram presentes nesta etapa e mesmo noutras, que também eles contribuíram para o meu crescimento pessoal.

À minha família em geral mas de um modo muito especial aos meus queridos pais pelo exemplo de vida, ajuda, educação e amor que sempre me têm transmitido.

Ao meu pequenino Gui, que queria sempre ajudar quando me via ao computador, ou pedia colo quando eu efectuava algum cálculo, mas que me ajudou imenso pela força e alegria de viver que tem imprimido a minha vida.

Por último, mas não em último, à minha Mulher Michelle, a quem muito devo a realização desta tese, pelo seu apoio permanente, expresso ou silencioso, pelas minhas más disposições e nervosismo de tantas horas e pelo carinho com que sempre as suportou.

Por tudo isto, o meu muito obrigado a todos.

## Resumo

Face ao aumento da população mundial tem-se vindo a verificar uma crescente necessidade alimentar, levando à intensificação da produção pecuária. A suinicultura possui elevada expressão no panorama mundial de produção animal, seguindo a tendência de intensificação e crescimento. Consequentemente verifica-se a produção de grandes quantidades de efluentes, ricos em nutrientes e matéria orgânica.

Diversos tipos de processos têm sido propostos para tratar estes efluentes, nomeadamente tratamentos físico-químicos entre os quais se inclui a coagulação/floculação. Essa tecnologia de tratamento foi selecionada como objeto de estudo, onde se analisaram remoções de sólidos suspensos totais, matéria orgânica expressa em carência química de oxigénio e nutrientes, no efluente bruto de modo a simular a realidade das unidades suícolas intensivas.

No trabalho desenvolvido comparou-se a eficiência de remoção de alguns parâmetros chave através da utilização de coagulantes convencionais e um biopolímero, após otimização da dose, velocidade, tempo de agitação e volume de lamas produzidas. O biopolímero usado foi o quitosano, devido a ser abundante e natural. O coagulante convencional selecionado foi o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) pois foi mais eficaz do que o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ).

Concluiu-se, comparando com o estudo de sedimentação natural, realizado em simultâneo, que o processo é eficaz, pois melhora a turvação, remove da fracção líquida o triplo de CQO, remove os metais analisados em mais de 60% e no caso do fósforo entre 70% e 94% e reduz o volume da fracção sólida resultante em cerca de 38%.

**Palavras chave:** cloreto férrico, coagulação/floculação, efluente suinicultura, gestão de chorume, quitosano, sulfato de alumínio.

## Abstract

Given the growing food requirements, mainly due to the increase of the world population, the global livestock sector is more intensive. The pig production, an important sector follows this trend yielding large quantities of slurry, rich in nutrients, organic matter and higher amount of metals in the livestock effluents.

Physico-chemical processes procedures are effective in the treatment of effluents, which includes coagulation / flocculation. This technology was selected for the development of an experimental study on a raw effluent to simulate reality, where the nutrient removals were analyzed by coagulation / flocculation.

In this study the effectiveness of conventional coagulants and polymers was compared, after optimization of the dose, agitation time and speed and volume of sludge produced. The biopolymer used was chitosan, because it is abundant and natural. Aluminum sulphate ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) was found to be more effective than ferric chloride ( $\text{FeCl}_3$ ), two of the most commonly used coagulant in the treatment of waste water.

Comparing the results with the ones obtained by natural sedimentation, it is shown that the coagulation / flocculation is effective in removing turbidity and COD, and especially in the removal of metals analyzed. These removals exceed 60% and reduce the sludge volume by about 38%. The phosphorus, element which can cause eutrophization of the water is removed almost entirely (around 70%-94%).

**Keywords:** aluminium sulphate, chitosan, coagulation/flocculation, ferric chloride, pig slurry, slurry management.

## Extended Abstract

Pig production is becoming increasingly intensive worldwide and with greater environmental impact due to the need to increase food production to meet the increasing global population. This is also reflected in Portugal, where production is concentrated mainly in the regions of Ribatejo e Oeste, Alentejo and Beira Litoral, where there is more pollution problems due to the large amount of effluent produced.

These effluents are characterized by having a high load of total solids (TS), an organic load expressed in biochemical and chemical oxygen demand (BOD and COD respectively), the presence of microorganisms (including pathogens), large amounts of nutrients such as nitrogen (N ) and phosphorus (P), as well as other contaminants such as heavy metals and possibly drug residues and detergents. As so, these effluents require management and treatment.

There are several technologies to treat these effluents. These are based on biological treatment processes, such as lagoons, anaerobic digestion (energy production), compostage or physico-chemical. In addition, the effluent can be applied to the soil as fertilizer in agriculture. Within these techniques, coagulation / flocculation, to be effective, was chosen to carry out experimental work in order to verify the efficiency of adding conventional coagulants and polymers, in relation to the natural separation, intending the study, simulate reality and be applied in the effluent.

The majority of studies developed is based on the diluted or pretreated effluents. This study is very important as it was developed to be applied to the raw effluent.

In this study two of the most widely inorganic coagulants (aluminum sulfate and ferric chloride) and a biopolymer (chitosan) were used in wastewater treatment.

In addition to the study of natural sedimentation, the experiments were performed in two stages. The first stage was the selection of the best coagulants within each category (conventional / biopolymer) for the application of the effluent treatment. This stage involved the optimization of the coagulants dosage, speed and stirring time and volume of sludge produced. As sample it was used the supernatant solution after a rest of more than 2h and a dilution of 1:2 with water, which gave a better visualization removing the turbidity effects, being this parameter along with the removal of COD (chemical oxygen

demand), pH and conductivity parameters analyzed for the selection of more effective within the studied.

In the second stage, chitosan and aluminum sulfate were applied to the raw effluent, which proved to be most effective under the conditions determined in the previous phase. In addition to the parameters tested in the first stage, the following parameters were also evaluated: biochemical oxygen demand BOD and their kinetic constants, total solids (TS), total volatile solids (STV), ammoniacal nitrogen ( $\text{NH}_4^+$ ) and determination of the metals magnesium (Mg), copper (Cu), zinc (Zn), phosphorous (P) and minerals sodium (Na), calcium (Ca) and potassium (K).

Comparing the results with the ones obtained by natural sedimentation, it is shown that the coagulation / flocculation is effective in removing turbidity and COD, and especially in the removal of metals analyzed. These removals exceed 60% and reduce the sludge volume by about 38%. The phosphorus, element which can cause eutrophization of the water is removed almost entirely (around 70%-94%).

Since the efficiencies are similar for both selected coagulants, the choice between them will depend on the destination or further process which is desired to provide to the solid and liquid phases resulting from the process. However, as the tendency is to use in agriculture, chitosan appears to be the better option, because it is considered environmentally friendly, non-toxic, and natural and the biodegradable sludge do not present the same environmental problems of increasing aluminum and iron salts that can compromise agricultural application.

Apart from being the best choice for agricultural use, chitosan is also presented as the best hypothesis at energy level, since the time and speed of agitation necessary to achieve a good performance, are much lower (5 minutes and 40 rpm), while for  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  requires three times more time (15 min) and five times more speed (200 rpm).

# Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>i</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>ii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>iii</b>
<b>Extended Abstract</b> .....	<b>iv</b>
<b>Lista de tabelas</b> .....	<b>vii</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>vii</b>
<b>Lista de acrónimos</b> .....	<b>viii</b>
<b>1 – Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1 - Objectivos .....	1
1.2 – Estrutura da tese de dissertação .....	2
<b>2 – Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>3</b>
2.1 - A problemática ambiental dos resíduos suinícolas .....	6
2.1.1 - A problemática ambiental no compartimento ar .....	8
2.1.2 - A problemática ambiental no compartimento solo .....	8
2.1.3 - A problemática ambiental no compartimento água .....	9
2.2 – Tratamento de efluentes de suinicultura .....	10
2.2.1 – Sistemas de tratamento por lagoas .....	10
2.2.2 - Digestão anaeróbia .....	10
2.2.3 – Compostagem .....	11
2.2.4 - Separação sólido-líquido .....	11
2.2.5 - Tratamento físico-químico.....	11
2.3 – Tratamento de efluentes por coagulação/floculação .....	12
<b>3 – Material e métodos – Resultados e discussão</b> .....	<b>15</b>
<b>4 – Conclusões e perspectivas de trabalhos futuros</b> .....	<b>27</b>
4.1 - Conclusões .....	27
4.2 – Perspectivas de trabalhos futuros .....	27
<b>Bibliografia</b> .....	<b>29</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>32</b>

## Lista de tabelas

<b>Tabela 2.1</b> – Principais propriedades da aplicação do quitosano no tratamento de águas e resíduos, (Renault, Sancey et al. 2009) .....	14
--	----

## Lista de figuras

<b>Figura 2.1</b> – Evolução do efectivo suíno de 1961 a 2009, a nível mundial e para os dois maiores produtores do mundo China e Europa (FAOSTAT, 2012) .....	3
<b>Figura 2.2</b> – Evolução do efectivo suíno entre os anos de 2001 e 2011 em Portugal (INE, 2012) .....	4
<b>Figura 2.3</b> – Localização do efectivo suíno por região agrária no ano de 2011 em Portugal (INE, 2011) .....	6
<b>Figura 2.4</b> – Distribuição da carga poluente por sector agro-pecuário e agro-indústria em habitante equivalente, (ENEAPAI 2007).....	7



## Lista de acrónimos

**Al(Cl<sub>3</sub>)** – Cloreto de Alumínio

**Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>** – Sulfato de Alumínio

**Ca** - Cálcio

**CBO** – Carência Bioquímica de Oxigénio

**CH<sub>4</sub>** – Metano

**CO<sub>2</sub>** – Dióxido de Carbono

**CQO** – Carência Química de Oxigénio

**Cu** – Cobre

**Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>** – Sulfato de Ferro III

**FeCl<sub>3</sub>** – Cloreto Férrico

**ISA** – Instituto Superior de Agronomia

**K** – Potássio

**Mg** – Magnésio

**N** – Azoto

**N<sub>2</sub>O** – Óxido Nitroso

**Na** - Sódio

**NH<sub>3</sub>** - Amoníaco

**NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** - Ião Amónio

**P** – Fósforo

**pH** – Potencial Hidrogeniónico

**PHAs** – polihidroxicanoatos

**SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** - Ião Sulfato

**STV** – Sólidos Totais Voláteis

**Zn** – Zinco

**ST** – Sólidos Totais

**UE** – União Europeia

## **1 – Introdução**

A intensificação da suinicultura nas últimas décadas, para fazer face a uma maior procura dos seus produtos, contribui para a produção de grandes quantidades de efluentes, cujo armazenamento, tratamento e destino final levantam problemas ambientais, sociais e económicos.

Isso obriga a que seja feita uma gestão desses resíduos e a mesma seja o mais correta possível. Essa gestão, para minimizar os impactes ambientais, tem como base planos ou legislação específica com tendência para se tornar mais rigorosa, e onde se inclui o tratamento desses mesmos efluentes.

Sabendo da necessidade de procurar novas técnicas de tratamento de efluentes de suinicultura, sendo de preferência de fácil aplicação à escala real, de custos reduzidos e que minimizem os impactos ambientais, e sabendo que a coagulação/floculação é um método eficaz de tratamento desses mesmos efluentes, efectuou-se um trabalho experimental, cuja metodologia, resultados e discussão é apresentada na forma de artigo científico inserido nesta tese de dissertação, cujo objectivo principal e estrutura serão descritos a seguir.

### **1.1 - Objectivos**

Esta tese tem como objectivo demonstrar os benefícios da utilização de coagulantes convencionais versus naturais para aumentar a sedimentação gravitacional do efluente suinícola.

No presente trabalho, fez-se o estudo comparativo da eficiência de agentes coagulantes convencionais - cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) - e do biopolímero quitosano no processo de coagulação/floculação de efluente de suinicultura.

O trabalho foi efectuado em duas fases distintas para seleccionar e caracterizar o agente mais apropriado. Na primeira fase, o objectivo principal foi seleccionar o coagulante mais indicado, dentro de cada categoria (convencionais/biopolímero), optimizando cada um dos coagulantes individualmente, para a remoção de turvação e de CQO, tendo em especial atenção ao volume de lamas produzido. Na segunda fase, pretendeu-se comparar as vantagens e desvantagens dos coagulantes

seleccionados na primeira fase, no tratamento do efluente de suinicultura, com a mais-valia de o estudo ser feito na solução bruta (efluente tal qual), aumentando o número de parâmetros analisados.

Efectuou-se ainda um ensaio para estudar o que acontece por separação natural ou gravimétrica, a nível de turvação, CQO e de sólidos.

## **1.2 – Estrutura da tese de dissertação**

Esta dissertação é constituída por 4 capítulos, sendo este o primeiro capítulo e de introdução, onde se descreve os objectivos e a organização da dissertação.

No capítulo 2, revisão bibliográfica, encontra-se uma breve descrição sobre a tendência mundial do efectivo suíno e do modo de produção e em particular a nível nacional onde nos situamos. São referenciados também neste capítulo os problemas deste sector pecuário a nível ambiental, principalmente no que diz respeito aos efluentes produzidos e aos tipos de tratamento possíveis de aplicar, em especial a coagulação/floculação que foi a base do nosso trabalho experimental.

Em relação à metodologia, principais resultados experimentais e sua discussão, são retratados no capítulo 3, em formato de submissão a revista científica. Os resultados experimentais que serviram de suporte a elaboração do artigo, encontram-se como anexos, de forma mais detalhada.

Por último, no capítulo 4, encontram-se as principais conclusões, assim como perspectivas de trabalhos futuros.

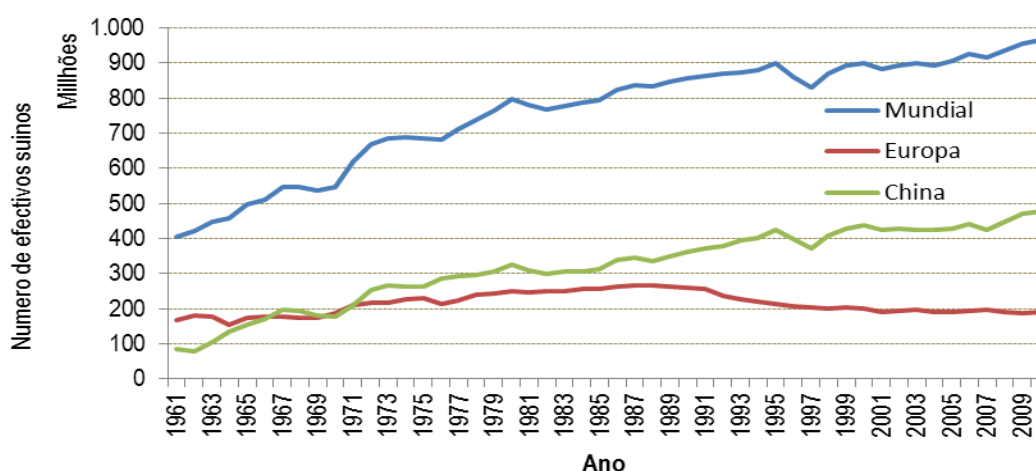
## 2 – Revisão Bibliográfica

O sector pecuário mundial está a sofrer mudanças profundas. Ao mesmo tempo que a população mundial continua a crescer, assim como os rendimentos e as urbanizações, também se espera que a procura por produtos de origem animal, principalmente no mundo em desenvolvimento aumente drasticamente nos próximos anos. Face à procura, o aumento de produção é inevitável, o que terá muito provavelmente consequências negativas para o ambiente, a menos que se dêem alguns passos para assegurar que a base de recursos naturais (solo, vegetação, água, ar e biodiversidade) possa ser mantida ao mesmo tempo que se aumenta a produção alimentar (FAO 2012).

Dentro do sector da pecuária, a suinicultura é uma actividade extremamente importante, pois a sua carne representava em 2003 cerca de 40% do consumo mundial de carne, prevendo-se um aumento de 20% da produção global até 2020 (OCDE 2003)).

A procura da carne suína tem vindo a aumentar nas últimas décadas, sendo juntamente com a produção de aves, os sectores que mais crescem, prevendo-se que o número de animais vai chegar a mil milhões até 2015 duplicando os dados registados em 1970. A produção de suínos é prática usual em todo o mundo, com excepção de algumas regiões com reservas culturais e religiosas em relação ao consumo de carne de porco (FAO 2012b).

No gráfico da Figura 2.1, é possível ver a evolução do número de efectivos suínos desde 1961 até ao ano de 2009 (FAOSTAT 2012).



**Figura 2.1** – Evolução do efectivo suíno de 1961 a 2009, a nível mundial e para os dois maiores produtores do mundo China e Europa (FAOSTAT, 2012).

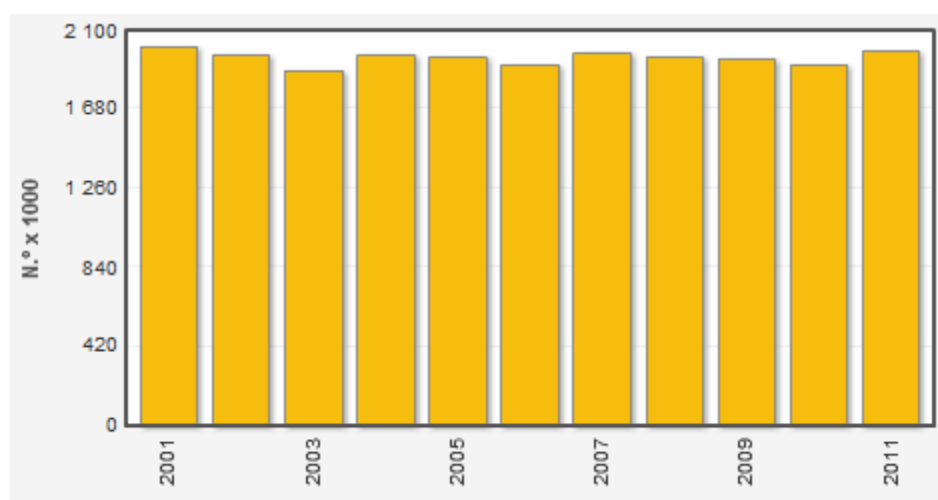
A concentração intensiva de porcos mostra que os dez maiores produtores representam 74% do stock de porco a nível mundial. A Ásia é o maior produtor de gado suíno do mundo, sendo a China detentora de cerca de metade da produção mundial. Ainda no que diz respeito à produção de suínos, a Europa ocupa o segundo lugar com cerca de 20% (Windhorst 2006).

Se considerarmos somente a UE-27, verificava-se que em 2010, um quarto da produção de carne de suíno (24,7%) provinha da Alemanha, sendo os contributos mais elevados a seguir registados os de Espanha (15,3%) e de França (9,1%), sendo igualmente importantes a quota de 7,9% da Polónia e de 7,6% da Dinamarca (Eurostat 2011).

Em Portugal o sector da pecuária é uma actividade com grande valor económico, sendo em algumas regiões do país o principal sector de actividade, dando um contributo importante para a fixação da população activa nesses locais (ENEAPAI 2007).

Dentro da pecuária nacional, o sector da suinicultura representou em média um volume de negócios anual entre 2002 e 2004 de 449 milhões de euros, representando nesse mesmo período 21% da produção animal, o equivalente a 8% de todo o sistema agrícola (ENEAPAI 2007).

A suinicultura é actualmente a segunda maior actividade pecuária nacional com maior efectivo, a seguir à produção avícola. O efectivo suíno tem-se mantido constante na última década conforme é visível no gráfico da Figura 2.2, tendo em 2011 um total de cerca 1,9 milhões de cabeças de gado. A produção suína é ainda aquela que tem maior importância em termos de quantidade de carne produzida de aproximadamente 384 mil toneladas (INE 2012b).



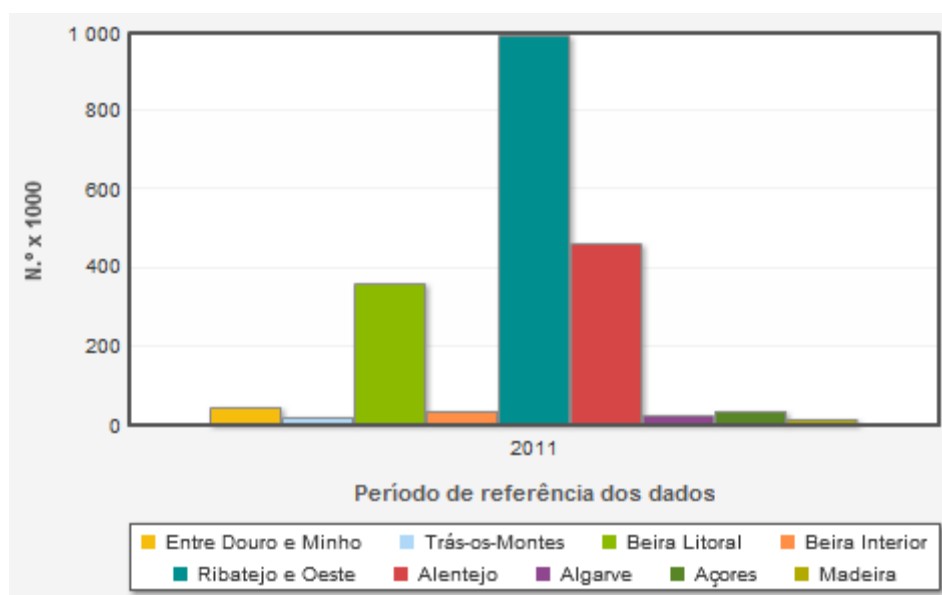
**Figura 2.2** – Evolução do efectivo suíno entre os anos de 2001 e 2011 em Portugal (INE, 2012).

Em Portugal a produção suína é maioritariamente realizada em explorações intensivas. Contudo, existe uma produção suína de base extensiva, baseada na raça alentejana e bísara, que tem aumentado nos últimos anos de forma acentuada, ainda que represente somente cerca de 2% do efectivo nacional, mas que aproveitando as zonas de montado, é gerado um produto de maior qualidade, com mercado garantido a um preço mais elevado (cerca de 60% mais alto, podendo a diferença aumentar no caso dos produtos transformados (FAO 2004).

A nível mundial, hoje em dia, a produção intensiva é a predominante, com tendência a agravar-se devido à necessidade de aumentar a produção de alimentos para dar resposta a um aumento da população a nível global , já que estes sistemas garantem mais de 50% da produção global de carne de porco e aves e 10% de carne de bovino e ovino (FAO 2012).

Todas as actividades pecuárias geram efluentes, que desde há muito que vêm sendo utilizados como fertilizantes orgânicos. No entanto, nos últimos anos, a crescente concentração de explorações pecuárias intensivas em determinadas zonas, associada à sua progressiva dissociação das actividades de produção agrícola, tem sido responsável pela produção de grandes volumes de efluentes pecuários que representam riscos significativos para o homem, o ambiente, as culturas e os animais (REAP 2009). A aplicação desses efluentes é uma questão complexa, uma vez que as consequências ambientais tanto podem ser positivas, como por exemplo, substituir grandes quantidades de fertilizantes minerais, ou negativas e resultar em degradação ambiental (Agency 2003; Vu, Tran et al. 2007).

Na pecuária nacional, o impacte ambiental do subsector da suinicultura, é dos mais graves e significativos. O aumento do número médio de cabeças por exploração veio reforçar ainda mais a concentração do sector, onde um pequeno número de suiniculturas com 1000 ou mais suínos que em 1999 já detinham 57% dos animais, é ampliada em 2009 para 80% do total do efectivo. Desse cerca de 45% concentra-se em 6% de explorações localizadas nas regiões do Ribatejo e Oeste, Alentejo e Beira Litoral (INE 2011; INE 2012) Essas regiões que coincidem com as zonas com maior produção de suínos, são os que apresentam mais problemas graves de poluição, como pode ser visualizado na Figura 2.3.

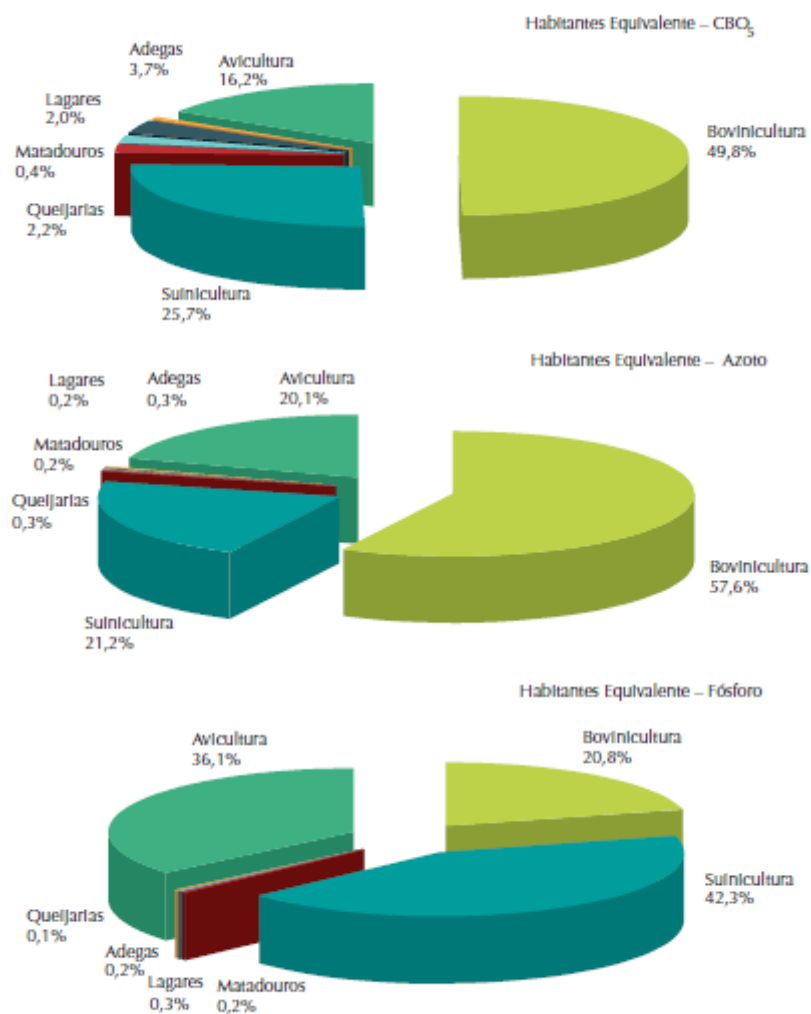


**Figura 2.3** – Localização do efectivo suíno por região agrária no ano de 2011 em Portugal (INE, 2011).

## 2.1 - A problemática ambiental dos resíduos suinícolas

Os principais problemas ambientais associados à suinicultura são: produção elevada e consequente volume de subprodutos (ex: chorumes e estrumes) mas também as características dos seus efluentes, que apresentam: uma elevada variabilidade devida às diferentes práticas de exploração, tendo em comum, uma elevada carga de sólidos totais (ST), carga orgânica expressa em carência química e bioquímica de oxigénio (CQO e CBO respectivamente), presença de microrganismos (incluindo patogénicos), grandes quantidades de nutrientes como o azoto (N) e fósforo (P), para além de outros contaminantes como metais pesados e possíveis detergentes e resíduos de medicamentos (Chelme-Ayala, El-Din et al. 2011).

Se considerarmos a agro-pecuária e a agro-indústria, a carga poluente da suinicultura juntamente com a do sector bovino, representa cerca de 80% da carga de azoto e cerca de 75% de carga orgânica, o que demonstra o impacte ambiental destes sectores. Na Figura 2.4 apresenta-se a distribuição da carga poluente por sector, expressa em habitante equivalente, verificando-se a larga contribuição da suinicultura, que no que respeita ao elemento fósforo é mesmo o sector que mais contribui com cerca de 42,3% (ENEAPAI 2007).



**Figura 2.4** – Distribuição da carga poluente por sector agro-pecuário e agro-indústria em habitante equivalente, ENEAPAI 2007).

A aplicação no solo dos resíduos suinícolas é prática muito usual devido à sua simplicidade, baixo custo e possibilidade de reciclagem de nutrientes (Caiyan Lu 2011; Chelme-Ayala, El-Din et al. 2011). Em Portugal de uma forma geral, os solos apresentam níveis baixos de matéria orgânica e de nutrientes, sabendo a importancia do azoto na produtividade das culturas, os agricultores tendem a aumentar a quantidade de fertilizantes aplicados, recorrendo muitas vezes aos efluentes das explorações pecuárias como correctivos e fertilizantes organicos. Contudo se a gestão não for a correcta, pode levar a problemas ambientais a nível do solo, água e ar, bem como problemas de saúde pública.



### 2.1.1 - A problemática ambiental no compartimento ar

A pecuária, onde o sector dos suínos tem grande relevo, é um importante emissor de poluentes atmosféricos. Estes poluentes incluem: amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e outros gases de estufa como o metano ( $\text{CH}_4$ ) e óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), que estão relacionados com o aquecimento global (Melse and Timmerman 2009). Um relatório da FAO (FAO 2006) estima que 18% das emissões de gases de efeito de estufa é proveniente da produção intensiva de gado onde cerca de 9% corresponde as emissões globais de  $\text{CO}_2$ , 35-40% de  $\text{CH}_4$  e 65% de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Outro problema associado ao chorume suínola é a emissão de odores causados por gases produzidos no alojamento dos animais e durante a decomposição do estrume e chorume de suínos ou da aplicação dos mesmos (Melse and Timmerman 2009; Chelme-Ayala, El-Din et al. 2011). A emissão do amoníaco para a atmosfera está relacionada também com a produção de chuvas ácidas (FAO 2012).

### 2.1.2 - A problemática ambiental no compartimento solo

A aplicação de estrume e chorume suínola ao solo é boa prática para adequar os nutrientes necessários com as características físicas, físico-químicas e microbiológicas do solo e exigências da cultura, contudo uma carga excessiva, resulta em desequilíbrio dos nutrientes utilizados pelas plantas, afectando o potencial dos sistemas agrícolas, pode provocar níveis elevados de N, P ou potássio (K), atingindo eventualmente graus de toxicidade que limitem o crescimento das plantas e o potencial da espécie (Choudhary, Bailey et al. 1996). As rações usadas na alimentação dos suínos, apresentam muitas vezes vestígios de metais pesados adicionados tais como cobre e zinco, estes elementos passam através dos estrumes para o solo e a sua acumulação pode prejudicar a multifuncionalidade dos mesmos.

Por outro lado, na produção intensiva de suínos, recorre-se ao uso profilático de químicos, pesticidas, medicamentos e agentes de limpeza. Estas práticas são muito comuns neste tipo de unidades para diminuir os riscos de doença, mas que acabam por na maioria das vezes serem veiculados nos efluentes (FAO 2012).

A contaminação do solo por microorganismos patogénicos (Caiyan Lu 2011; Chelme-Ayala, El-Din et al. 2011), assim como a acidificação dos solos, devido ao azoto sob a forma de azoto amoniacal são outras fontes de contaminação possíveis através da aplicação de efluentes suínos no solo (Caiyan Lu 2011).

Outra desvantagem da aplicação de chorumes como fertilizante é que, para evitar fertilização excessiva (cumprindo os requisitos de boas práticas agrícolas), e assim evitar o desequilíbrio na capacidade de absorção do solo e plantas, pode haver necessidade de transporte de chorume para fora da exploração, o que pode não ser economicamente viável (Kunz, Miele et al. 2009). De forma geral, deixa de ser económico transportar resíduos, para aplicação em sistemas agrícolas, quando a distância for superior a 15 Km (FAO 2012).

### 2.1.3 - A problemática ambiental no compartimento água

Se for aplicada uma elevada concentração de N e P, devido a uma má gestão do estrume suíno, estes podem provocar contaminação dos lençóis freáticos por lixiviação (Caiyan Lu 2011; Chelme-Ayala, El-Din et al. 2011), baixas relações N/P aumentam a probabilidade de escorrências de P para os recursos hídricos mais próximos (FAO 2012).

Para além do N e P, que são os elementos que oferecem maior preocupação, todos os restantes compostos que podem contaminar os solos, como os metais pesados, resíduos de medicamentos e microrganismos podem contaminar a água de forma indirecta (FAO 2012).

A contaminação dos recursos hídricos, superficiais e subterrâneos, para além de poder resultar de lixiviação através do solo, pode ter origem na descarga directa de efluentes, provocando elevados níveis de azoto e fósforo e consequentemente a ocorrência de eutrofização, que envolve o crescimento excessivo de algas e pode levar a potenciais efeitos adversos sobre a biodiversidade ou limitar os usos da água (Melse and Timmerman 2009).

O nível de poluição em todos estes casos, também depende de outros factores, tais como o tipo de solo, clima e práticas aplicadas (OCDE 2003).

No sentido de garantir a sustentabilidade da produção suinícola é importante garantir que os efluentes e resíduos gerados sejam tratados de forma efectiva. Neste sentido, entrou recentemente (2009) em vigor em Portugal o Regime do Exercício da Actividade Pecuária (Decreto-Lei nº 316/2009 de 29 de Outubro), uma legislação que estabelece o regime a aplicar às actividades de gestão, por valorização ou eliminação dos efluentes pecuários (REAP 2009). Este facto leva à necessidade de desenvolver novas tecnologias/técnicas, ou aperfeiçoar as já existentes, de modo a permitir o eficiente tratamento dos efluentes.

## **2.2 – Tratamento de efluentes de suinicultura**

Diversos processos de tratamento têm sido propostos para o efluente suinícola, podendo ser aplicados individualmente ou em sequência, o que melhora na maior parte dos casos a sua eficácia (Nora Schiessler 2008).

A selecção do processo de tratamento a utilizar depende de vários factores, como por exemplo o efectivo de suínos existente e sua caracterização quanto à idade, sexo e alimentação, o tipo de estabulação, o processo de limpeza, as condições climáticas, entre outros. Todos estes factores influenciam não só a quantidade de efluente produzido como a sua caracterização físico-química.

As tecnologias propostas por diversos autores assentam em processos de tratamento biológico, como por exemplo a lagunagem, a digestão anaeróbia (que permite gerar energia) ou a compostagem (González-Fernández, Nieto-Diez et al. 2008).

De seguida estão descritas algumas das técnicas mais utilizadas no tratamento do efluente de suinicultura, para além da aplicação do efluente no solo como fertilizante agrícola.

### **2.2.1 – Sistemas de tratamento por lagoas**

O sistema de lagunagem é um processo de tratamento biológico. De acordo com o processo predominante pelo qual ocorre a degradação da matéria orgânica, as lagoas podem classificar-se em anaeróbias, a decomposição é feita sem a presença de oxigénio, aeróbias com a presença de oxigénio e facultativas, onde predominam os processos aeróbios à superfície e anaeróbios no fundo, entre estas duas zonas às condições são anóxicas (LNEC 1981; Davide Santos 2012).

### **2.2.2 - Digestão anaeróbia**

A digestão anaeróbia é um processo biológico, pelo qual a matéria orgânica é degradada, na ausência de oxigénio num sistema controlado usando digestores, com a produção de biogás (uma mistura de dióxido de carbono e de metano). Além de produzir energia a partir de biogás obtem-se um digerido que pode ser utilizado como fertilizante (EPA 2000; Holm-Nielsen, Al Seadi et al. 2009). Diversos modelos de reactores têm sido desenvolvidos e adaptados para aumentar a eficiência do processo e reduzir custos. Em 2020 a UE espera satisfazer 20% das suas necessidades energéticas a partir de fontes renováveis, sendo pelo menos 25%

dessa bioenergia gerada por biogás, produzido a partir de resíduos orgânicos, como por exemplo o chorume pecuário (Holm-Nielsen, Al Seadi et al. 2009).

### 2.2.3 – Compostagem

A compostagem é um processo biológico que converte a matéria orgânica do resíduo, num produto orgânico estável, acelerado pela mistura de outros materiais para facilitar um melhor crescimento microbiano. Esta técnica reduz significativamente o volume de resíduo e é considerada uma técnica boa a nível ambiental e economicamente viável (Huang et al. 2012). No entanto, só é possível aplicar esta técnica, após secagem do estrume fresco ou separação da fase sólida da líquida por separação mecânica, devido ao elevado teor de humidade que geralmente os efluentes suinícolas apresentam.

### 2.2.4 - Separação sólido-líquido

Na maior parte dos casos, é crucial para o sucesso dos tratamentos anteriores, aplicar um correcto pré-tratamento, que envolve a separação de sólidos do líquido e tratando cada matriz separadamente (González-Fernández, Nieto-Diez et al. 2008). Para proceder a essa separação existem técnicas, com base em simples soluções tecnológicas, como o parafuso de prensagem, centrifugação, filtração, peneiração. Esta separação pode ser co-adjuvada pela adição de reagentes químicos coagulantes e floculantes (González-Fernández, Nieto-Diez et al. 2008; Jørgensen and Jensen 2009).

### 2.2.5 - Tratamento físico-químico

O tratamento físico-químico é muito utilizado na redução da emissão de odores e compostos gasosos e melhoramento das propriedades físicas, químicas e biológicas do estrume. Este processo consiste em adicionar vários tipos de aditivos (adsorventes, inibidores, reguladores de pH, oxidantes, desinfectantes ou coagulantes/floculantes) que vão interagir com o estrume, mudando as suas características e propriedades.

A coagulação/floculação devido a ter sido a base deste trabalho, vai ser descrito com maior detalhe no ponto 2.3.

## 2.3 – Tratamento de efluentes por coagulação/floculação

O tratamento físico-químico é muito utilizado para a remoção de sólidos e nutrientes de efluentes pecuários (Chelme-Ayala, El-Din et al. 2011). Esta tecnologia diminui a concentração de nutrientes da fracção líquida, além de reduzir o volume da fracção sólida (lamas). É usado para remoção de metais, tratamento de resíduos tóxicos, remoção de turbidez e sólidos em suspensão e para o controlo de cor, com menor custo, sendo também adequado para aumentar a eficácia de um pós tratamento (Zheng, Zhu et al. 2011).

O método consiste em aplicar agentes coagulantes e energia de mistura (agitação), que vão provocar destabilização dos colóides, seguindo-se a aglomeração de partículas dos coagulantes e de matéria em suspensão formando flocos de maiores dimensões e mais densos provocando assim a sua sedimentabilidade (Braz, Pirra et al. 2010). Os coagulantes usados na separação sólido-líquido podem ser convencionais (inorgânicos), ou os usados mais recentemente os biopolímeros (orgânicos).

Os coagulantes convencionais mais comuns, são formados por hidrólise de sais metálicos de alumínio e ferro, tais como cloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ), sulfato de alumínio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e sulfato de ferro  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Têm a enorme vantagem de actuar simultaneamente como coagulantes e floculantes e como principais desvantagens a formação de espécies complexas por hidrólise, que não pode ser controlada (Braz, Pirra et al. 2010). Destes os mais utilizados no tratamento de águas residuais são o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e o  $\text{FeCl}_3$ .

O sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), conhecido também, apesar de forma incorrecta por alumen, é provavelmente o coagulante mais usado no tratamento de águas residuais. Apresenta uma gama onde é mais eficaz, que se situa entre o pH 6 e 8, para valores inferiores a 5,5 a alcalinidade existente na solução é insuficiente para potenciar o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  como coagulante e para valores de pH superiores a 8, os iões alumínio tornam-se também eles solúveis e não precipitam. É geralmente comercializado na forma de pó ou em solução concentrada, sendo geralmente fornecido com a concentração de 8% (v/v), este composto a nível comercial não possui uma fórmula química exacta devido à variação da quantidade de água de hidratação ligada à molécula de sulfato de alumínio (Noel Bourke 2002).

Em solução aquosa, o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  pode reagir com hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos e outros aniões para formar iões carregados positivamente, o dióxido

de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e iões sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) são geralmente subprodutos destas reacções de complexação. O  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  actua como um ácido reduzindo significativamente o pH (e portanto a alcalinidade) da água. É importante, por isso, que a suspensão aquosa a tratar contenha suficiente alcalinidade para que a adição do coagulante não altere os valores do pH para fora do intervalo óptimo (Noel Bourke 2002).

Em relação ao  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , existe a suspeita de ter implicações nefastas para a saúde, tais como o seu envolvimento na doença de Alzheimer e ser potencialmente cancerígeno (Ahmad, Mat Yasin et al. 2011).

O cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) é comercializado em forma anidra apresentando uma cor verde escura ou como cristais estando ligado a 6 moléculas de água ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). As formas sólidas são higroscópicas contudo existem também a nível comercial  $\text{FeCl}_3$  como um líquido escuro e xaroposo.

As soluções de  $\text{FeCl}_3$  que funcionam como coagulantes são muito corrosivas não podendo estar em contacto com equipamentos ou peças metálicas, principalmente ligas de cobre e materiais não ferrosos.

É considerado um coagulante eficiente, mas apresenta um intervalo de pH óptimo de funcionamento inferior ao do  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , apresenta também problemas de coloração da água e reage como um ácido com água, reduzindo a alcalinidade da solução de modo análogo com o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (Noel Bourke 2002).

Em relação aos biopolímeros estes podem ser de grande interesse uma vez que são produtos naturais, de baixo custo e com menor impacte para o ambiente. São na sua maioria poliésteres biodegradáveis, ou seja, polihidroxialcanoatos (PHAs), poliésteres alifáticos, polissacarídeos, copolímeros ou misturas destes (Ojumu 2004). O quitosano faz parte desta família e é um dos materiais orgânicos mais abundantes (pode ser encontrado em conchas de crustáceos marinhos e paredes celulares dos fungos), é um polímero parcialmente desacetilado obtido a partir da desacetilação alcalina de quitina. Este biopolímero exibe uma variedade de propriedades físico-químicas e biológicas ideais para diversas aplicações, nomeadamente engenharia biomédica, farmacêutica, biotecnologia, agricultura e processos de tratamentos de águas. Esta última aplicação é um campo em nítida expansão e novos materiais desenvolvidos tendo como elemento base o quitosano são considerados dos mais promissores adjuvantes da coagulação /floculação (Ojumu 2004; Renault, Sancey et al. 2009).

Além do seu baixo custo, o alto conteúdo de aminoácidos e grupos funcionais hidroxilo do quitosano revelam um potencial de adsorção elevado para vários poluentes aquáticos (Bhatnagar and Sillanpää 2009).

Na Tabela 2.1, é possível verificar as principais propriedades do quitosano e da sua aplicação no tratamento de águas e resíduos (Renault, Sancey et al. 2009).

**Tabela 2.1** – Principais propriedades da aplicação do quitosano no tratamento de águas e resíduos, (Renault, Sancey et al. 2009).

Principais características	Potenciais aplicações
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Não tóxico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Floculante clarificador de água (água potável e piscinas)</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Biodegradável</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Reduz a turvação em efluentes de processos de alimentos</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Recurso renovável</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Coagulação de sólidos suspensos, de suspensões orgânicas e minerais</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Polímero ecologicamente aceite (elimina polímeros sintéticos, amigo do ambiente)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Floculante de suspensões bacterianas</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Eficiente contra bactérias, vírus e fungos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Interação com moléculas de cargas negativas</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Formação de sais com ácidos orgânicos e inorgânicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Recuperação de produtos com valor (Ex. Proteínas, etc)</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Capacidade de formar pontes de hidrogénio intermoleculares</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Forma complexos com iões metálicos</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Capacidade de encapsular</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Remove moléculas corantes por processos de adsorção</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Remove os poluentes devido a excelente capacidade de ligação com eles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Redução de odores</li> <li>▪ Tratamento de lamas</li> <li>▪ Filtração e separação</li> <li>▪ Polímero de ultrafiltração assistida</li> </ul>

### **3 – Material e métodos – Resultados e discussão**

A metodologia e materiais, assim como os resultados experimentais e discussão dos mesmos, encontram-se em formato de submissão a revista científica (Artigo).

O trabalho experimental realizado que serviu de suporte à elaboração do artigo, onde se incluem as optimizações dos coagulantes estudados, encontra-se em anexo.



# Contribution of coagulation/flocculation process for a more sustainable pig slurry management

Paiva, J.<sup>1</sup>; Fragoso, R.A.<sup>1\*</sup> and Duarte, E. A.<sup>1</sup>

1- Higher Institute of Agronomy, Department of Science and Engineering of Biosystems, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa

\* Corresponding author, ritafragoso@isa.utl.pt

## Abstract

This paper aims to demonstrate the benefits of using conventional or natural coagulants to enhance gravitational sedimentation of raw pig slurry. The separation process would lead to a liquid fraction, more biodegradable and with lower phosphorus content, and a solid fraction highly-concentrated in organic matter. This treatment step can be easily implemented at a real scale with minor costs and can lead to the abatement of greenhouse gas (GHG) emissions and direct or indirect water pollution associated to pig production.

Laboratorial experimental trials were conducted in order to achieve the following objectives: (i) compare the effect of natural sedimentation with coagulation/flocculation process; (ii) compare the efficiency of conventional coagulants (such as aluminium sulphate or ferric chloride) with chitosan biopolymer; (iii) test the optimum coagulation/flocculation operational conditions to raw slurry sample. Assessment criteria included removal efficiencies but also took into consideration the advantages/disadvantages regarding slurry and treatment sludge management.

**Keywords:** aluminium sulphate, chitosan, coagulation/flocculation, ferric chloride, phosphorus removal, pig slurry, slurry management.

## Introduction

Concern towards livestock intensive production environmental impact has been growing lately, mainly because it produces high amounts of slurry which management leads to greenhouse gas (GHG) emissions and direct or indirect water pollution. Swine wastewater is widely known to be a high-strength wastewater with a pollutant organic load, which is much higher than domestic sewage. Therefore, minimizing the impact of pig slurry on the environment is the single most pressing challenge facing the agriculture industry. The pig sector has been pressed by recent more restraining legislation to treat the swine wastewater to prevent surface/groundwater contamination, odor emission and human health problems. Land application of slurry has been used as a slurry management strategy, especially in Southern European countries allowing valorisation of slurry nutrients contributing towards the sustainability of both agricultural and livestock production sectors.

As swine production in Portugal and many other countries is highly concentrated on large farms, swine producers often have insufficient agricultural land on which to spread the manure. Surplus manure must be transported to other farms in need of plant nutrients, to minimize the risk of nutrient loss to the environment, as this can harm aquatic systems. Solid–liquid separation of manure can lower the transportation cost, as the manure can then be separated into a nutrient-rich solid fraction and a nutrient-poor liquid fraction.

Several separation techniques have been used, such as sedimentation, centrifugation (decanter centrifuges), and filtration (using belt presses, screw presses, and screens) (Møller *et al.* 2000). These separation processes can be improved by adding chemicals to the manure before separation, possibly allowing (1) lowering of the P content of the liquid fraction, (2) reduction of the water content of the solid fraction, and/or (3) enhancement of the capacity of separation equipment.

In Portugal swine production is spread all over the country, nevertheless there are certain regions where it is more concentrated – Ribatejo e Oeste, Beira litoral and Alentejo areas (INE 2012). Numerous studies have been conducted on the treatment of swine wastewater with different technologies, which vary in both complexity and performance, biological processes as lagoon system, anaerobic digestion with biogas production, composting (González-Fernández, Nieto-Diez *et al.* 2008). However, studies on the evaluation of the appropriate technologies for swine wastewater treatment are scarce and the specific guideline for this practice is not available or not sufficient. The integration of this step based on solid-liquid separation; accomplished by several techniques as centrifugation and press filter (González-Fernández *et al.* 2008; Fangueiro *et al.* 2012), can contribute to the improvement of the biological treatment efficiency. Another great advantage is the enrichment of the solid fraction in phosphorus and organic matter and a liquid fraction rich in nitrogen that can be applied as a soil fertilizer (Walker *et al.* 2010).

Physico-chemical processes, such as coagulation–flocculation, have been reported effective for suspended and colloidal solids and nutrients removal and can increase solid-liquid separation efficiency as most of the nutrients are suspended in small (<0.5 mm) particles (Zhang 1997; González-Fernández *et al.* 2008; Jørgensen and Jensen 2009; Daumer *et al.* 2010).

The use of coagulants such as aluminum sulphate ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) or ferric chloride ( $\text{FeCl}_3$ ) has been reported by Ndegwa *et al.* (2001) and Zhu *et al.* (2004) as efficient for physico-chemical pig slurry treatment. To avoid the environmental impacts of chemical coagulants, mainly due to sludge heavy metal content, some research have been developing on the use of natural polymers as chitosan, which has been applied to dairy manure (Garcia *et al.* 2009).

Coagulation/flocculation studies should take into account common slurry management practices that take place at real scale, as normally these includes storage of slurry before its use in agricultural land, it is interesting to know the effect of storage in total suspended solids and COD load content. Furthermore, improving natural sedimentation process by the use of coagulants can have a positive effect on following treatment steps or on slurry management.

This study has the following objectives: (i) compare the effect of natural sedimentation with coagulation/flocculation process; (ii) compare the efficiency of conventional coagulants (such as aluminium sulphate or ferric chloride) with chitosan biopolymer; (iii) test the applicability of the optimum coagulation/flocculation operational conditions to raw slurry sample. Assessment criteria included removal efficiencies but also took into consideration the advantages/disadvantages regarding slurry and treatment sludge management.

## Material e Methods

### Materials

The study was developed in a closed-cycle farm located at Salvaterra de Magos, Ribatejo region (Portugal). The farm has about 500 sows, 1620 nursing pigs and 4000 growing pigs, and is under the IPCC directive. Slurry management system includes storage tank, solid-liquid separation followed by a lagoon system: 3 anaerobic lagoons (total volume 6039 m<sup>3</sup>) and 1 facultative lagoon (5474 m<sup>3</sup>) after which slurry is applied to 213 ha of land belonging to the farm owner. Composite slurry samples were collected during the period from January 2012 to the end of May 2012 from the storage tank, under stirring. Samples were kept at 4°C until they were analysed. The trials were conducted during the same period to test the different operational conditions. Conventional coagulants were aluminium sulphate 8.2%v/v and 40% ferric chloride solution. A 0.5% chitosan working solution (mixture of 25 ml of 2M HCl and water with 2 hours stirring) was prepared from raw chitosan powder manufactured by PRONOVA Biopolymer, AS, courtesy of NIVA (Norwegian Institute of Water Research).

### Methods

The coagulation/flocculation trials were performed using a jar test apparatus (FP4 - Velp Scientifica). All trials were carried out at room temperature.

During the experiments, raw and treated liquid swine manure samples were characterized by various water quality parameters including pH, electric conductivity (EC), turbidity (T), total solids (TS), total volatile solids (TVS), total suspended solids (TSS), total phosphorus (TP), total Kjeldahl Nitrogen (TKN), chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen (BOD<sub>5</sub>), magnesium, copper, zinc, sodium, calcium and potassium according to Standard Methods (APHA 2005).

In order to compare the effect of natural sedimentation with the coagulation/flocculation process, objective (i), a sedimentation trial on the raw slurry (with 2% of total solids) was carried out during 24h period. The following parameters: turbidity and COD removal, settleable and suspended solids were determined at 15, 30, 45, 60, 120 and 1440 minutes. Six beakers were filled with 100 ml of slurry sample, with 18 g/L (1.8% m/v).

Regarding objective (ii), two sets of coagulation/flocculation trials were carried out: (1) selection of the optimal operational conditions, carried out on a representative sample previously settled for 2h and diluted with tap water (1:2), to ease visualization of liquid/solid phase separation; (2) test of optimal conditions previously selected on raw slurry sample.

For trial (1) the following coagulants and operational conditions were tested: (a) aluminium sulphate, (b) ferric chloride and (c) chitosan; mixing intensity (40-200 rpm), mixing time (5-20 min), and coagulant dosage (3-13 mL/L of sample for aluminium sulphate and ferric chloride; 1.5-2.5 g/L for chitosan). Settling period was 30 min for each trial. The separation of the phases was followed based on visual observation and efficiency of the process was determined by measurements of pH, EC, turbidity and COD of the supernatant. For trial (2) besides the above-mentioned parameters, biochemical oxygen demand for 5 and 21 days (BOD<sub>5</sub> and BOD<sub>21</sub>) and the respective kinetics constants were also determined.

## Results and discussion

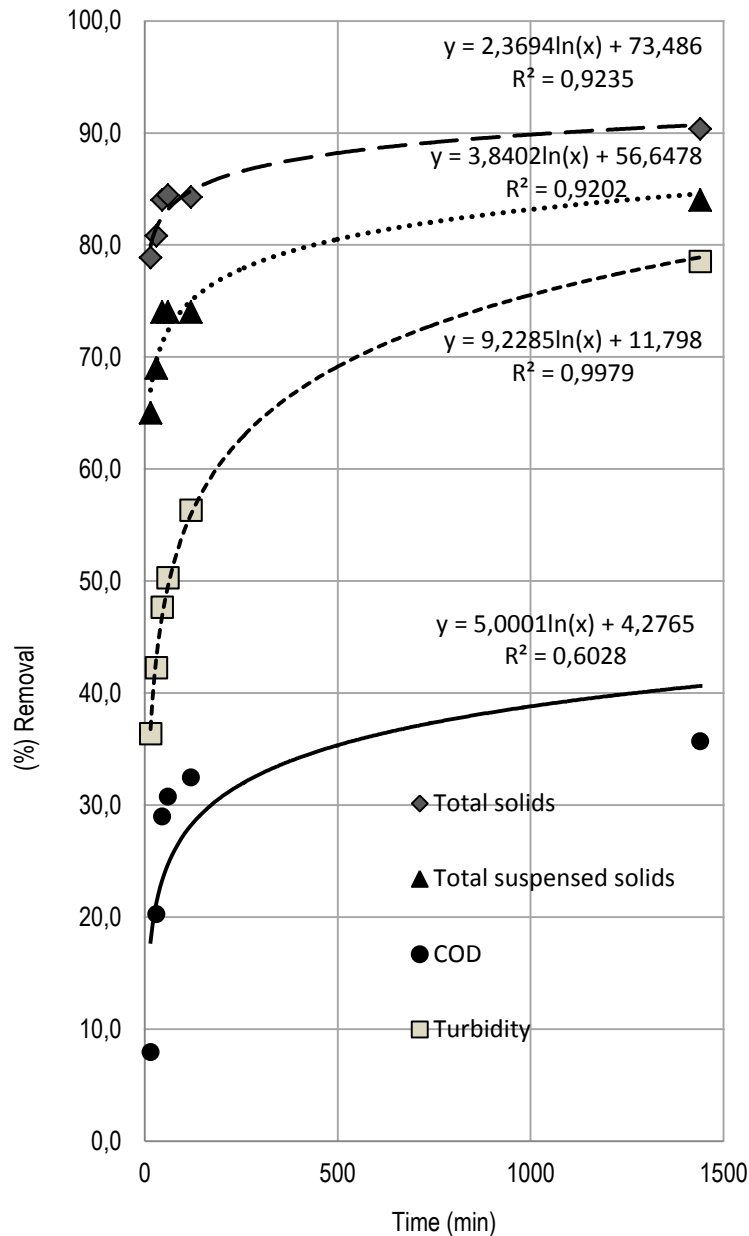
### Slurry characterization

Pig slurry has high content of suspended solids, organic matter, BOD, nutrients (especially phosphorus and nitrogen), as well as pathogens content (Caiyan Lu 2011; Chelme-Ayala *et al.* 2011). Slurry composition is highly dependent on feed regimen, water consumption, housing, slurry storage and treatment (Choudhary *et al.* 1996; Chelme-Ayala *et al.* 2011). Physico-chemical characterization of slurry raw samples is presented in Table 1.

As it can be seen, several parameters show a wide range that can be explained by the fact that there are different production phases, with variable composition, discharging into the storage tank. Comparing the results obtained with those mentioned in the literature, it can be seen that for most parameters the average values are within the range of values mentioned by other authors (Sánchez and González 2005; Provolo and Martínez-Suller 2007; Dinuccio, Balsari *et al.* 2008; Yagüe, Bosch-Serra *et al.* 2012). Regarding total solids, it should be mentioned that the characterized slurry has a lower content than that found by Yaguë *et al.* (2012), Sánchez and González (2005), Dinuccio *et al.* (2008). This fact is probably related to the design of the storage infrastructures (storage tank and the storage tunnels that lead to it) once most of the rooms in this farm don't have a closed slurry pit some sedimentation occurs inside those rooms and storage tunnels.

### Sedimentation trials

As it can be seen in Figure 1, natural sedimentation leads to a reduction in COD, turbidity, total solids and total suspended solids, respectively of 32%, 56%, 84% and 74% in 2 hours and of 36%, 79%, 90% and 84% in 24 hours.



**Figure 1** – Removal of TS, TSS, COD and turbidity by gravitational sedimentation.

Results obtained show that natural sedimentation is efficient and are in agreement with those reported by Martinez (Martinez 1995) for slurry samples with total solids below 2.5%. The best results were obtained for slurry with 1 and 2% of total solids (Ndegwa 2001).

Sludge volume produced was of 400 mL per liter of slurry sample in the first 30 min of settling, after 2h the volume is reduced to 300 mL for each liter of slurry sample and is constant until 24h.

The best correlation between percentage of removal and sedimentation time for the studied parameters was obtained by a logarithmic function with a coefficient of determination of 0.92 or above ( $R^2$ ), except for COD for which  $R^2$  is 0.60. Nevertheless, if we consider only the first 2h,  $R^2$  for COD is 0.87 and higher than 0.95 for the other parameters.

## **Selection of optimal operational conditions**

### *Conventional coagulants*

The optimal dosage of ferric chloride was 8mL of 40% ferric chloride solution per liter of previously settled and diluted (1:2) slurry sample.

The upper values of stirring velocity slightly improved COD removal and turbidity; contact time did not affect process efficiency. Sludge volume was found to be 300 mL/L of treated sample.

For the optimal dosage and stirring velocity, pH increased with contact time to a maximum value of 7.3, EC was almost constant around 11 mS/cm and the maximal removal of COD was 51% and for turbidity was 81%.

As aluminium sulphate is concerned optimal dosage was around 3 mL of 8.2% v/v solution per liter of sample to be treated. Aluminium sulphate behaviour was relatively similar to ferric chloride and we selected 200 rpm and 15 minutes as the best operational conditions. Maximal removal of COD was 41% and for turbidity was 73%. Sludge volume was found to be 250 mL/L of treated sample. For the optimal dosage and stirring velocity, pH increased with contact time to a maximum value around 7.3 but EC was almost constant around 10 mS/cm.

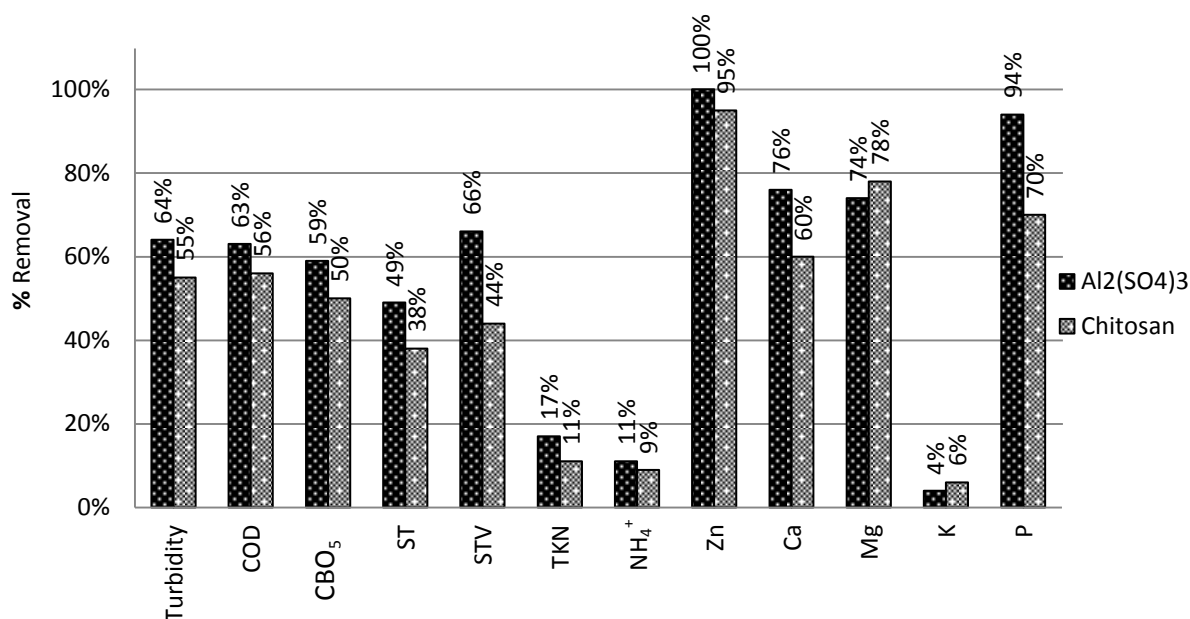
From the results obtained with the conventional coagulants, and taking into consideration dosage needed and especially the volume of sludge amount produced, it was possible to select aluminium sulphate as the best option.

### *Biopolymer*

The optimal dosage for chitosan was 2 g/L of previously settled and diluted (1:2) slurry sample. Results obtained showed that stirring at 40 rpm during 5 minutes allowed achieving around 36% removal for COD and 95% for turbidity. Final supernatant pH was around 7.3 and EC around 8.0 mS/cm. The amount of sludge was 250 mL/L of sample treated.

## **Trial on raw slurry sample**

Trials carried on raw sample and under optimal conditions selected from previous trials lead to supernatant pH of 8.0-8.5 and 7.5-8.0, and EC of 18 mS/cm and 14 mS/cm, for  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and chitosan, respectively. Figure 2 presents removal efficiency for several parameters, both for  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and chitosan. The amount of sludge produced was 300 mL per L of treated slurry sample.



**Figure 2** – Removal efficiency of several physical-chemical parameters for treatment with  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and chitosan.

As it can be seen from Figure 2, the performance of both coagulants is very similar and it shows that coagulation/flocculation of raw slurry can be efficient even for a sedimentation period of 30 min, improving turbidity and removing three times more COD when compared to natural sedimentation. Comparing removal efficiencies achieved by natural sedimentation with the ones for chitosan and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , respectively, it can be seen that removal of turbidity changes from 42% to 55% and 64%, whereas COD removal changes from 20% to 55% and 63% for chitosan and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , respectively. Regarding calcium and magnesium removal it was possible to achieve values above 60%. Concerning phosphorus removal efficiency was almost 100%, what has an important impact on liquid fraction quality in terms of minimizing eutrophication risk. The use of coagulants also allowed to decrease in about 38% the volume of sludge produced.

As previously stated, for this trial  $\text{BOD}_{21}$  was determined on the raw slurry sample and the treated supernatants and the kinetics constants ( $k$ ) were calculated based on Thomas graphical method. For both the raw slurry sample and the supernatant of the treatment with chitosan  $k$  was  $0.63\text{d}^{-1}$ , whereas supernatant of treatment with  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  shows  $k$  of  $0.40\text{d}^{-1}$ . These results point out to the fact that treatment with chitosan leads to a more biodegradable supernatant, what can be very important if we are considering a subsequent biological treatment step. The higher biodegradability rate can have a positive impact not only in the quality of the treated slurry but also on the costs associated, for example energy costs if we consider aerobic treatment after physical-chemical treatment.

Given the fact that similar treatment efficiencies were achieved with  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and chitosan, it is not possible to point out one of them as the most suitable for pig slurry treatment, and their selection should take into account the final use of both liquid and solid fractions. For example, if the treated slurry is to be used in agricultural land the choice of chitosan would seem more appropriate as it is a biodegradable polymer thus minimizing potential risk associated with leaching (Renault *et al.* 2009). In fact, the results obtained for the kinetics constants support this fact as the supernatant treated with chitosan has a constant 50% higher than that of treated with  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Furthermore, chitosan requires 5 minutes of stirring time and 40 rpm of velocity

whereas  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  needs 15 minutes and 200 rpm, this way the use of chitosan would lead to energy saving. Another statement that is important to mention is that the quality of the solid fraction when the biopolymer chitosan is used allows the agricultural recycling without restrictions concerning the heavy metals content. Besides, the sludge is enriched with phosphorus removed from the liquid fraction what makes it easier to manage potential risks associated with this nutrient.

Considering the farm under study, it seems that the introduction of a coagulation/flocculation step with chitosan before solid-liquid separation would enhance the biological treatment that takes place in the lagoons, and would also contribute to decrease the environmental risk associated with land spreading of the produced sludge. This way, the proposed management strategy would have a positive impact on the farm environmental performance.

### **Conclusion**

Based on this study, the experimental data have provided the following conclusions:

1. Gravitational sedimentation process can be improved by addition of coagulants, turbidity removal increased around 2 times whereas COD removal increased 3 times, for both coagulants;
2. Treatment with chitosan proved to be an interesting alternative as it exhibits the same performance but leads to a liquid fraction with higher biodegradability and the sludge produced doesn't offer the same environmental problems as sludge with aluminium;
3. The use of chitosan would lead to energy saving as it requires 5 minutes of stirring time and 40 rpm of velocity whereas  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  needs 15 minutes and 200 rpm;
4. The proposed treatment was applicable to raw slurry, this is important as most of the studies developed on pig slurry treatment use diluted or pre-treated samples and thus do not translate farm practices.

Future work should allow developing farm scale trials in order to test the feasibility of the proposed management strategy.



## References

- APHA (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (twenty-first ed.). A. W. W. A. American Public Health Association, and Water Environment Federation. Washington.
- Caiyan Lu, Y. S., Shaojun Wang, Mingfen Niu and Di Zhang (2011). "Effects of untreated pig manure and slurry on the accumulation of soil  $\text{NH}_4^+$ -N and  $\text{NO}_3^-$ -N in large-scale pig farm." Advanced Materials Research **183-185**: 1061-1065.
- Chelme-Ayala, P., M. G. El-Din, Richard Smith, Code, Kenneth R., Jerry Leonard. (2011). "Advanced treatment of liquid swine manure using physico-chemical treatment." Journal of Hazardous Materials **186**(2-3): 1632-1638.
- Choudhary, M., L. D. Bailey, C. A. Grant. (1996). "Review of the use of Swine Manure in Crop Production: Effects on Yield and Composition and on Soil and Water Quality." Waste Management & Research **14**(6): 581-595.
- Daumer, M. L., S. Picard, P. Saint-Cast, P. Dabert. (2010). "Technical and economical assessment of formic acid to recycle phosphorus from pig slurry by a combined acidification-precipitation process." Journal of Hazardous Materials **180**(1-3): 361-365.
- Dinuccio, E., P. Balsari, W. Berg. (2008). "GHG emissions during the storage of rough pig slurry and the fractions obtained by mechanical separation." Australian Journal of Experimental Agriculture **48**(2): 93-95.
- Fangueiro, D., C. Lopes, S. Surgu, E. Vasconcelos. (2012). "Effect of the pig slurry separation techniques on the characteristics and potential availability of N to plants in the resulting liquid and solid fractions." Biosystems Engineering **113**(2): 187-194.
- Garcia, M. C., A. A. Szogi, J. P., M. B. Vanotti, J. P. Chastain, P. D. Millner. (2009). "Enhanced solid-liquid separation of dairy manure with natural flocculants." Bioresource Technology **100**(22): 5417-5423.
- González-Fernández, C., P. P. Nieto-Diez, Cristina León-Cofreces, Pedro A. Garcia-Encina. (2008). "Solids and nutrients removals from the liquid fraction of swine slurry through screening and flocculation treatment and influence of these processes on anaerobic biodegradability." Bioresource Technology **99**(14): 6233-6239.
- INE. (2012, 15 Junho de 2012). "Efectivo suíno por região agrícola " Retrieved 19 Setembro, 2012, from [http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_indicadores&indOcorrCod=000544&contexto=bd&selTab=tab2](http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_indicadores&indOcorrCod=000544&contexto=bd&selTab=tab2).
- Jørgensen, K. and L. S. Jensen (2009). "Chemical and biochemical variation in animal manure solids separated using different commercial separation technologies." Bioresource Technology **100**(12): 3088-3096.
- Martinez, J., Burton, C. H., Sneath, R. W., and Farrent, J. W. (1995). "A study of the potential contribution of sedimentation to aerobic treatment processes for pig slurry." J. Agric. Engrg. Res., **61**: 87-96.

- Møller, H. B., I. Lund, S. G. Sommer. (2000). "Solid–liquid separation of livestock slurry: efficiency and cost." Bioresource Technology **74**(3): 223-229.
- Ndegwa, P., Zhu, J., and Luo, A. (2001). "Effects of solid levels and chemical additives on removal of solids and phosphorus in swine manure." Journal of environmental engineering **127**(12): 1111-1115.
- Provolo, G. and L. Martínez-Suller (2007). "In situ determination of slurry nutrient content by electrical conductivity." Bioresource Technology **98**(17): 3235-3242.
- Renault, F., B. Sancey, P. M. Badot, G. Crini. (2009). "Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach." European Polymer Journal **45**(5): 1337-1348.
- Sánchez, M. and J. L. González (2005). "The fertilizer value of pig slurry. I. Values depending on the type of operation." Bioresource Technology **96**(10): 1117-1123.
- Walker, P. M., C. A. Wade, T. R. Kelley. (2010). "Evaluation of a polyacrylamide assisted solid/liquid separation system for the treatment of liquid pig manure." Biosystems Engineering **105**(2): 241-246.
- Yagüe, M. R., À. D. Bosch-Serra, J. Boixadera. (2012). "Measurement and estimation of the fertiliser value of pig slurry by physicochemical models: Usefulness and constraints." Biosystems Engineering **111**(2): 206-216.
- Zhang, R. H. W., P. W. (1997). "Solid-liquid separation of animal manure for odor control and nutrient." Applied Engineering in Agriculture **13**(5): 657-664.
- Zhu, K., Gamal El-Din, M., Moawad, A.K., Bromley, D., Physical and chemical processes for removing suspended solids and phosphorus from liquid swine manure, *Environ. Technol.* 25 (2004) 1177–1187.

**Table1** – Characterization of pig slurry used in this work.

Parameter	N	Maximum	Minimum	Mean
pH	9	8.0	7.1	7.4
Electrical Conductivity (mS/cm)	9	18.7	13.5	16.7
Total solids (g/L)	8	32.3	13.0	17.6
Total suspended solids (g/L)	7	25.7	4.7	11.0
Total volatile solids (g/L)	7	25.5	8.6	12.4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> raw (mg/L)	9	2208.4	1190.0	1867.3
Total Kjeldahl Nitrogen (mg/L)	6	2480.0	1355.3	2165.0
Total phosphorus (mg/L)	8	982.4	263.3	429.0
Copper (mg/L)	7	10.9	3.9	7.0
Zinc (mg/L)	8	87.2	12.3	45.1
COD raw (mg O <sub>2</sub> /L)	8	29633.0	12201.0	19118.6
COD clarified (mg O <sub>2</sub> /L)	7	10390.0	3941.0	6125.9
BOD <sub>5</sub> raw (mg O <sub>2</sub> /L)	2	5060.0	4500.0	4780.0

## **4 – Conclusões e perspectivas de trabalhos futuros**

### **4.1 - Conclusões**

Após este estudo, pode concluir-se que o tratamento de coagulação/floculação no efluente bruto de suinicultura é eficaz. Para um tempo de repouso de somente 30 minutos (tempo de ensaio), consegue-se melhorar a turvação e remover cerca do triplo de CQO no efluente tratado, quando comparado com a sedimentação natural. Assim, a remoção da turvação passa de 42% para 55% e os 64% e a remoção de CQO passa dos 20% removidos por sedimentação natural, para entre 55% e 63% quando o efluente é tratado com quitosano ou  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  respectivamente. Aplicando os coagulantes verifica-se também uma redução do volume de lamas produzido em 38% para esse mesmo período de repouso.

A remoção dos metais analisados, tais como Zn, Mg e P, apresentam valores aproximadamente iguais ou superiores a 70%, podendo mesmo aproximar-se dos 100% no caso do Zn tratado com ambos os coagulantes, e do P, tratado com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

A aplicação destes coagulantes mostra uma grande eficácia de remoção a nível do P, sendo no entanto baixa em relação ao N total e amoniacal  $\text{NH}_4^+$ , isso faz com que a relação N/P aumente bastante, o que diminui a probabilidade de ocorrência de P em condições normais por lixiviação para as águas subterrâneas.

Devido ao nível de eficácia de remoção não apresentarem diferenças significativas para os coagulantes selecionados de entre os estudados, não se consegue concluir qual o mais adequado para tratar o efluente de suinicultura, uma vez que isso vai depender do tipo de tratamento ou valorização que se pretenda implementar e das condicionantes a nível de gestão dos efluentes produzidos em cada unidade pecuária objeto de estudo. Não esquecendo as vantagens individuais de cada um, e que o desempenho a nível dos parâmetros químicos é ligeiramente superior, quando se aplica  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , e nos parâmetros físicos e para a aplicação na agricultura é melhor quando se aplica quitosano.

### **4.2 – Perspectivas de trabalhos futuros**

Os trabalhos futuros deverão permitir o desenvolvimento de ensaios em escala piloto, numa exploração, a fim de testar a viabilidade da estratégia de gestão proposta

No entanto, em trabalhos futuros a desenvolver para aprofundar algumas questões que ficaram em aberto, era interessante alterar algumas variáveis, como por exemplo: mantendo o uso do efluente bruto tal qual, era bom comparar estes resultados com os de outros coagulantes desenvolvidos recentemente, quer

convencionais quer biopolímeros. Os resultados obtidos nesta tese servem também como importante ponto de partida para investigar a aplicabilidade destes ou outros coagulantes para efluentes brutos com outras características, nomeadamente que se encontrem fora do intervalo óptimo de sedimentação natural entre os 1 e 2% de sólidos totais (Ndegwa 2001) .

Sabendo também que os coagulantes inorgânicos são muito sensíveis a variações no pH da solução, possuindo cada um deles a sua gama óptima, era interessante verificar se existia melhor desempenho ou menor gasto de coagulante se fosse feito um acerto de pH.

Estes tópicos, são apenas algumas das ideias que foram surgindo no decorrer do estudo efectuado e presente nesta tese, constituindo apenas uma base de trabalho, ou ponto de partida, para futuros trabalhos de investigação.

## Bibliografia

Agency, Environmental Protection - E. P. A (2003). "Swine Production and Environmental Stewardship."

Ahmad, A. L., N. H. Mat Yasin, C. J. C. Derek, J. K. Lim (2011). "Optimization of microalgae coagulation process using chitosan." Chemical Engineering Journal **173** (3): 879-882.

An, C.-J., G.-H. Huang, Yao Yao, Wei Sun, Kai An (2012). "Performance of in-vessel composting of food waste in the presence of coal ash and uric acid." Journal of Hazardous Materials **203–204** (0): 38-45.

Bhatnagar, A. and M. Sillanpää (2009). "Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater — A short review." Advances in Colloid and Interface Science **152** (1–2): 26-38.

Braz, R., A. Pirra, Marco S. Lucas, José A. Peres (2010). "Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment." Desalination **263** (1–3): 226-232.

Caiyan Lu, Yi Shi, Shaojun Wang, Mingfen Niu and Di Zhang (2011). "Effects of untreated pig manure and slurry on the accumulation of soil  $\text{NH}_4^+$ -N and  $\text{NO}_3^-$ -N in large-scale pig farm." Advanced Materials Research **183-185**: 1061-1065.

Chelme-Ayala, P., M. G. El-Din, Richard Smith, K. R. Code, Jerry Leonard (2011). "Advanced treatment of liquid swine manure using physico-chemical treatment." Journal of Hazardous Materials **186** (2–3): 1632-1638.

Choudhary, M., L. D. Bailey, C. A. Grant (1996). "Review of the use of Swine Manure in Crop Production: Effects on Yield and Composition and on Soil and Water Quality." Waste Management & Research **14** (6): 581-595.

Davide Santos, Cláudio Brito (2012). "Tratamento de Efluentes por Processos Naturais." from [https://sapiencia.ualg.pt/bitstream/10400.1/45/1/11\\_29.pdf](https://sapiencia.ualg.pt/bitstream/10400.1/45/1/11_29.pdf).

ENEAPAI (2007). Estratégia Nacional para os Efluentes Agro-Pecuários e Agro-Industriais. Ministerio do Ambiente do Ordenamento do Territorio e. do Desenvolvimento Regional.

EPA (2000). Alternative Systems for Piggery Effluent Treatment. E. P. Agency.

Eurostat. (2011). "Produção Agrícola." from European Commission, Statistics (UE) [http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics\\_explained/index.php/Agricultural\\_products/pt#](http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Agricultural_products/pt#).

FAO (2004). Recursos Genéticos Animais em Portugal. Food and Agriculture Organisation, U. Nations.

FAO (2006). Livestock's long shadow. Environmental issues and options. Food and Agriculture Organisation, U. Nations.

FAO. (2012). "Matrizes para a Produção Animal e o Ambiente ", from (UN) (<http://www.fao.org/ag/againfo/programmes/pt/lead/toolbox/Start.htm>).

FAO. (2012b). "Agriculture and Consumer Protection." from United Nations (UN) (<http://www.fao.org/ag/againfo/themes/en/pigs/home.html>)

FAOSTAT. (2012). "Efectivo animal." from United Nations (UN) <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>.

González-Fernández, C., P. P. Nieto-Diez, Cristina León-Cofreces, P. A. García-Encina (2008). "Solids and nutrients removals from the liquid fraction of swine slurry through screening and flocculation treatment and influence of these processes on anaerobic biodegradability." Bioresource Technology **99** (14): 6233-6239.

Holm-Nielsen, J. B., T. Al Seadi, P. Oleskowicz-Popiel (2009). "The future of anaerobic digestion and biogas utilization." Bioresource Technology **100** (22): 5478-5484.

INE (2011). Estatística Agrícola 2009. P. Instituto Nacional de Estatística: 69-72.

INE. (2012, 15 Junho de 2012). "Efectivo suíno por região agrícola " Retrieved 19 Setembro, 2012, from <http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine indicadores&indOcorrCod=0000544&contexto=bd&selTab=tab2>.

INE (2012b). Estatísticas Agrícolas 2011. Instituto Nacional de Estatística. Portugal: 35-41.

Jørgensen, K. and L. S. Jensen (2009). "Chemical and biochemical variation in animal manure solids separated using different commercial separation technologies." Bioresource Technology **100** (12): 3088-3096.

Kunz, A., M. Miele, R. L. R. Steinmetz (2009). "Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil." Bioresource Technology **100** (22): 5485-5489.

L.S. Clesceri, A. E. G., A.D. Eaton (2005). "Standard Methods for Examination of Water & Wastewater."

LNEC (1981). Tratamento de Águas Residuais por Lagunagem: Seminário 279.

Martinez, J., Burton, C. H., Sneath, R. W., and Farrent, J. W. (1995). "A study of the potential contribution of sedimentation to aerobic treatment processes for pig slurry." J. Agric. Engrg. Res., **61**: 87–96.

Melse, R. W. and M. Timmerman (2009). "Sustainable intensive livestock production demands manure and exhaust air treatment technologies." Bioresource Technology **100** (22): 5506-5511.

Moore, J. A., Hegg, R. O., Scholz, D. C., and Strauman, E. (1975). "Settling solids in animal waste slurries." Trans., ASAE **18** (4): 694–698.

Ndegwa, P., Zhu, J., and Luo, A. (2001). "Effects of solid levels and chemical additives on removal of solids and phosphorus in swine manure." Journal of environmental engineering **127** (12): 1111-1115.

Noel Bourke, M. G. C., Gerard O'Leary, Matt Crowe and Darragh Page (2002). Water Treatment Manuals. Coagulation, Flocculation & Clarification. EPA.

Nora Schiessler, T. Hudson, Ed Thorpe (2008). Life on the farm – Supporting environmentally sustainable agriculture in Europe. E. Union. Belgica: 44-46.

OCDE (2003). "Agriculture, Trade and the Environment: The Pig Sector." 1-15.

Ojumu, T. V., Yu, J. and Solomon, B.O. (2004). "Production of Polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer." African Journal of Biotechnology **Vol. 3 (1)**: 18-24.

REAP (2009). Regime de Exercício da Actividade Pecuária. Ministérios do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento regional e da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas.

Renault, F., B. Sancey, P. M. Badot (2009). "Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach." European Polymer Journal **45 (5)**: 1337-1348.

Vu, T. K. V., M. T. Tran, T. T. S. Dang (2007). "A survey of manure management on pig farms in Northern Vietnam." Livestock Science **112 (3)**: 288-297.

Windhorst, H.-W. (2006) "Regional patterns of livestock and poultry production in Europe. In: Livestock production and society." 307 pages.

Zheng, H., G. Zhu, S. Jiang, T. Tshukudu, X. Xiang, Peng Zhang, Q. He (2011). "Investigations of coagulation–flocculation process by performance optimization, model prediction and fractal structure of flocs." Desalination **269 (1–3)**: 148-156.



**ANEXOS**

## Índice Anexos

<b>Anexo I</b> – Otimização dos ensaios de coagulação/floculação com Cloreto férrico.....	A3
<b>Anexo II</b> – Otimização dos ensaios de coagulação/floculação com Sulfato de alumínio .....	A5
<b>Anexo III</b> – Otimização dos ensaios de coagulação/floculação com Biopolímero (quitosano) .....	A7
<b>Anexo IV</b> – Tabela da eficiência de remoções dos coagulantes e dosagens optimizadas, usando a mesma amostra sobrenadante diluida 1:2 .....	A9
<b>Anexo V</b> – Balanço de massa ao tratamento do efluente bruto de suinicultura com os coagulantes e condições selecionadas .....	A10

## Lista de Tabelas

**Tabela A1** – Comparação da eficiência de remoções dos coagulantes e dosagens otimizadas em estudo, usando amostra sobrenadante diluída 1:2 e condições iguais..... A9

## Lista de Figuras

**Figura A1** – Efeitos na remoção de turvação, CQO e volume de lamas em função da variação do volume de  $\text{FeCl}_3$  a 40% adicionado a 300mL de amostra ensaiada..... A3

**Figura A2** – Gráfico da evolução da remoção de CQO e turvação para a dosagem de 2,5 mL de  $\text{FeCl}_3$  40% por cada 300 mL de amostra, em função da variação do tempo, mantendo a velocidade constante de 200 rpm..... A4

**Figura A3** – Gráfico da evolução da remoção de CQO e turvação para a dosagem de 2,5 mL de  $\text{FeCl}_3$  40% por cada 300 mL de amostra, em função da variação da velocidade de agitação, mantendo o tempo constante de 15 min ..... A4

**Figura A4** – Efeitos na remoção de turvação, CQO e volume de lamas em função da variação do volume de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a 8,2%v/v adicionado por cada 300mL de amostra ensaiada..... A5

**Figura A5** – Gráfico da evolução da remoção de CQO e turvação, em função da variação do tempo, com velocidade constante de 200 rpm e com a aplicação de 1 mL de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a 8,2%v/v por 300 mL de amostra..... A6

**Figura A6** – Gráfico da evolução da remoção de CQO e turvação, em função da variação da velocidade de agitação, mantendo o tempo de agitação constante de 15 min e com a aplicação de 1 mL de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a 8,2%v/v por 300 mL de amostra..... A6

**Figura A7** – Evolução da remoção de turvação e CQO em função da variação da massa de quitosano aplicado, por cada 200 mL de amostra ensaiada e mantendo velocidade e tempo de agitação constante (15 min e 200 rpm)..... A7

**Figura A8** – Gráfico da evolução da remoção de CQO e turvação, em função da variação do tempo de agitação, mantendo a dosagem ideal de quitosano 0,4 g por cada 200 mL de amostra (2 g/L)..... A8

**Figura A9** – Gráfico da evolução da remoção de CQO e turvação, em função da variação da velocidade de agitação mantendo a dosagem ideal de quitosano 0,4 g de quitosano por cada 200 ml de amostra (2 g/L)..... A8

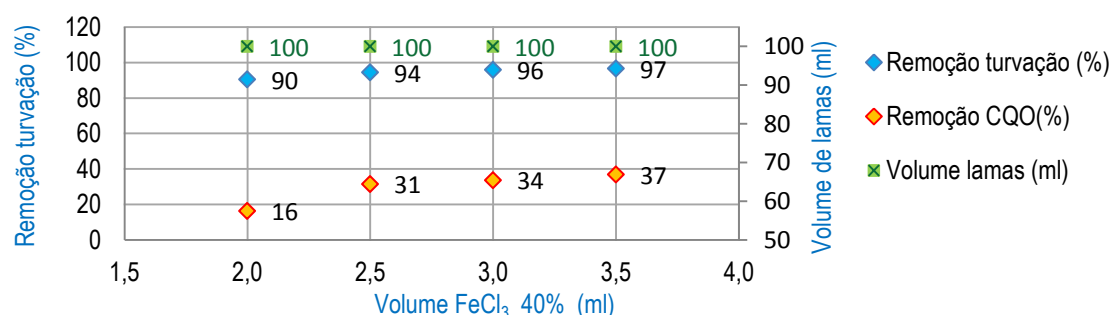
**Figura A10** – Balanço de massa a eficiência da aplicação dos coagulantes quitosano e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ..... A10

## Anexo I

### Otimização dos ensaios de coagulação/floculação com Cloreto férrico

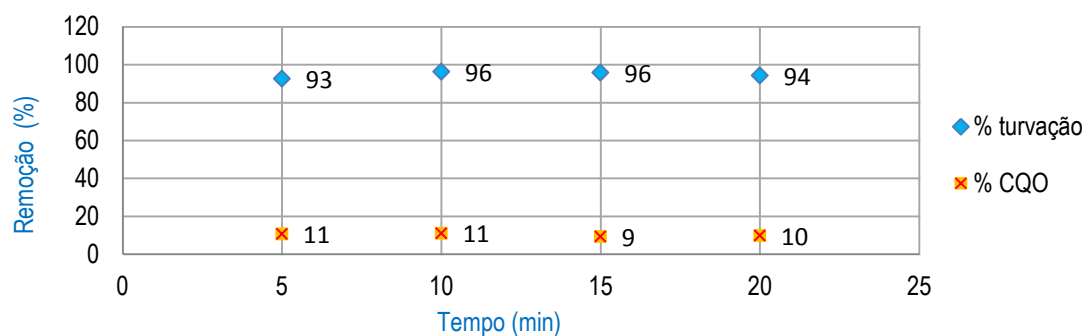
Determinou-se que a dosagem para tratar 300 mL de amostra sobrenadante diluída 1:2 é de 2,5 mL de cloreto férrico 40% (8 mL de  $\text{FeCl}_3$  40% /L). Para dosagens superiores não se verifica melhorias significativas a nível das remoções de turvação e CQO, somente cerca de 3 e 6% de melhoria na remoção de turvação e CQO, aumentando em 1 ml de  $\text{FeCl}_3$  40% por cada 300 mL. No oposto, para a dosagem de 2 mL  $\text{FeCl}_3$  40% por 300 mL de amostra, apesar de não ser visível grandes alterações a nível de remoção de turvação (menos 4%), em relação ao CQO, este apresenta uma remoção de aproximadamente metade (16% em comparação com 31% da dose óptima) (Fig.A1).

O volume de lamas produzido ronda os 100 ml por 300 mL de amostra ensaiada (330 mL/L), mantendo-se constante com a variação de coagulante no intervalo a otimizar (Fig.A1).

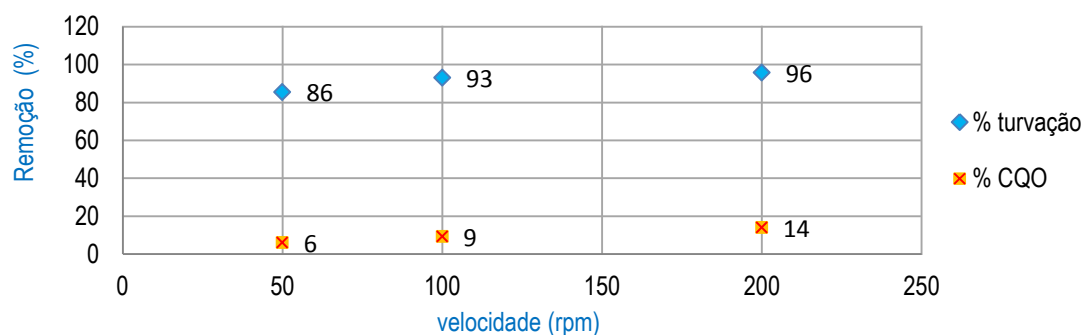


**Figura A1** – Efeitos na remoção de turvação, CQO e volume de lamas em função da variação do volume de  $\text{FeCl}_3$  a 40% adicionado a 300mL de amostra ensaiada.

Aplicando a dose ideal de  $\text{FeCl}_3$  (2,5 mL/300 mL), este coagulante melhora o desempenho dos parâmetros em análise, com o aumento da velocidade de agitação de 50 a 200 rpm, mantendo o tempo constante (15 min) (Fig.A3). No entanto, para uma velocidade de agitação de 200 rpm, a variação do tempo de 5 a 20 min não apresenta qualquer melhoria (Fig.A2).



**Figura A2** – Gráfico da evolução da remoção de CQO e turvação para a dosagem de 2,5 mL de  $\text{FeCl}_3$  40% por cada 300 mL de amostra, em função da variação do tempo, mantendo a velocidade constante de 200 rpm.



**Figura A3** – Gráfico da evolução da remoção de CQO e turvação para a dosagem de 2,5 mL de  $\text{FeCl}_3$  40% por cada 300 mL de amostra, em função da variação da velocidade de agitação, mantendo o tempo constante de 15 min.

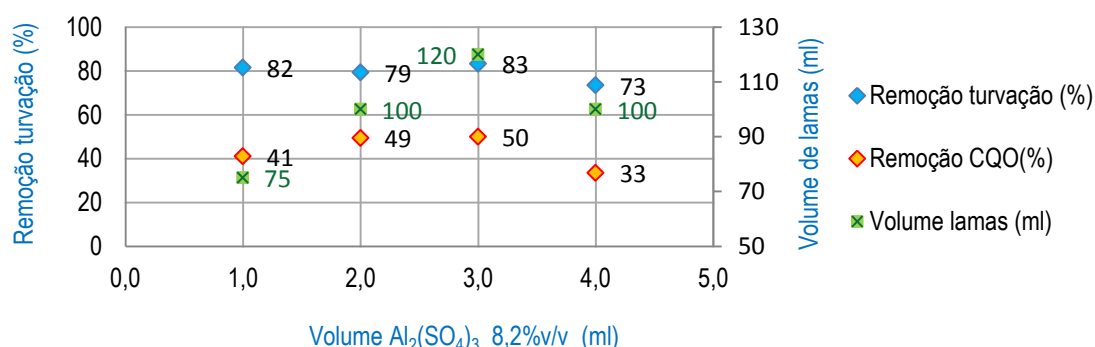
Após o fim do estudo ao coagulante  $\text{FeCl}_3$ , é possível dizer para além da dosagem óptima, que a melhor velocidade de agitação é de 200 rpm, devido ao facto de ser com essas condições que se obtêm as melhores remoções de turvação e principalmente de CQO.

## Anexo II

### Otimização dos ensaios de coagulação/floculação com sulfato de alumínio

Determinou-se que a dosagem para tratar 300 mL de amostra sobrenadante diluída 1:2 é de 1 mL de sulfato de alumínio a 8,2% v/v (3 mL de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{L}$ ).

Para dosagens superiores ao triplo desta, o rendimento a nível de remoções de turvação e de CQO tende a baixar, no entanto, o aumentar gradual da dose até 3 vezes, permite uma melhoria a nível de remoção de CQO em cerca de 9%, que se atinge quase na sua totalidade logo com o dobro da dosagem (8%), sendo a remoção da turvação praticamente constante (entre 79 e 83%). Nesse intervalo de dosagem, contudo o volume de lamas sofre um aumento significativo, sendo cerca de 33% e 60% superior quando se aplica 2 a 3 vezes mais do que a dosagem considerada adequada, para a qual se obtém somente cerca de 75 ml de lamas (250 mL/L) (Fig.A4). Este último parâmetro foi crucial para ajudar a escolher a dosagem ideal.

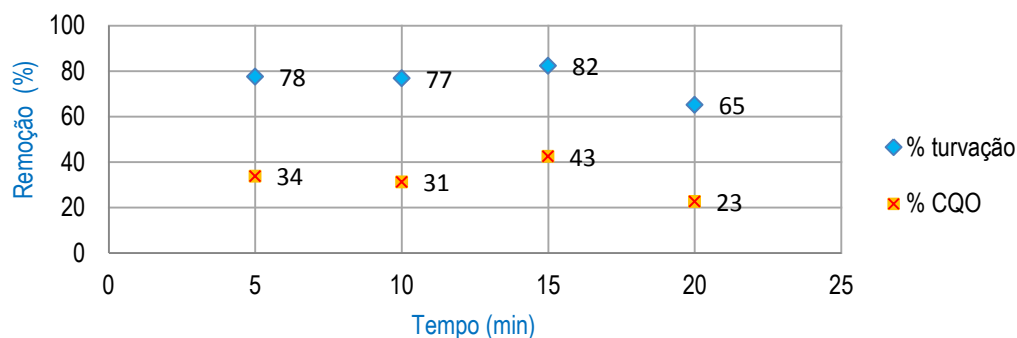


**Figura A4** – Efeitos na remoção de turvação, CQO e volume de lamas em função da variação do volume de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a 8,2%v/v adicionado por cada 300mL de amostra ensaiada.

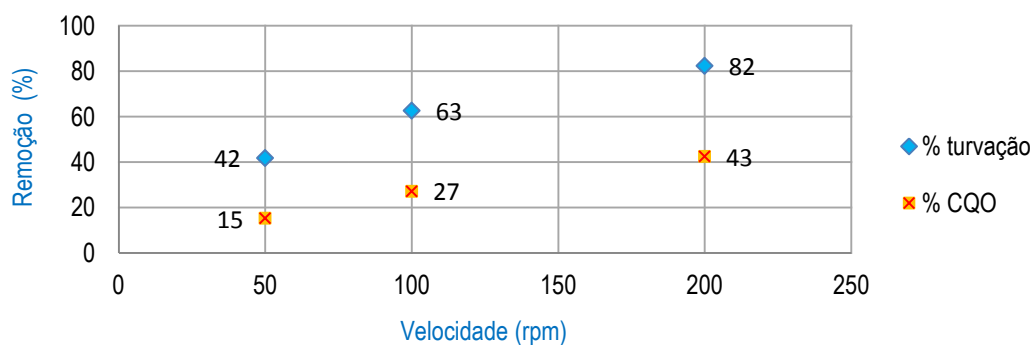
Aplicando 1 mL de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  por cada amostra de 300 mL, este coagulante apresenta um desempenho muito semelhante ao  $\text{FeCl}_3$  embora mais nitido, quando se mantém constante o tempo (15 min) e se varia a velocidade de agitação entre as 50 e 200 rpm, sendo a velocidade de 200 rpm a que apresenta melhores resultados (Fig.A6).

Ao manter a agitação constante (200 rpm) e variando o tempo até 10 min, verifica-se valores de remoção de turvação (77-78%) e CQO (31-34%) muito semelhantes. A remoção de ambos os parâmetros torna-se máxima aos 15 min de agitação, apesar de não apresentar uma melhoria significativa a nível de remoção de turvação (82%), apresenta uma aumento da remoção de CQO para 43%. Após esse pico a tendência

é decrescente, verificando-se mesmo os valores mais baixos de remoção ao fim de 20 min de ensaio (Fig.A5).



**Figura A5** – Gráfico da evolução da remoção de CQO e turvação, em função da variação do tempo, com velocidade constante de 200 rpm e com a aplicação de 1 mL de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a 8,2%v/v por 300 mL de amostra.



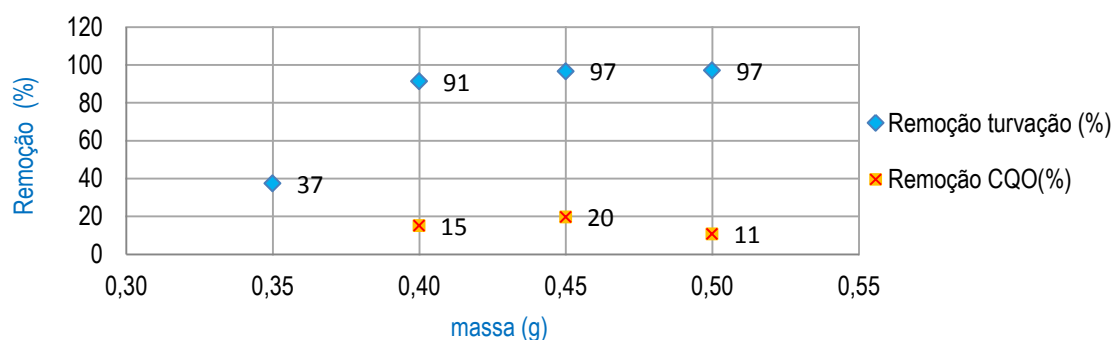
**Figura A6** – Gráfico da evolução da remoção de CQO e turvação, em função da variação da velocidade de agitação, mantendo o tempo de agitação constante de 15 min e com a aplicação de 1 mL de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a 8,2%v/v por 300 mL de amostra.

## Anexo III

### Otimização dos ensaios de coagulação/floculação com Biopolímero (quitosano)

Verificou-se que a dose adequada para tratar 200 mL de solução amostra sobrenadante diluída 1:2, era de 0,4 g de quitosano (2 g/L). Essa dosagem foi considerada após se verificar, que para dosagens superiores não se verificam melhorias significativas a nível de remoções de turvação e CQO, e observando que aplicando 0,05 g a menos de quitosano (0,35 g para 200 ml de amostra), deixa de existir remoção de CQO (Fig.A7).

Verificou-se ainda que o volume de lamas produzido foi de 250 mL/L, para qualquer dosagem aplicada.



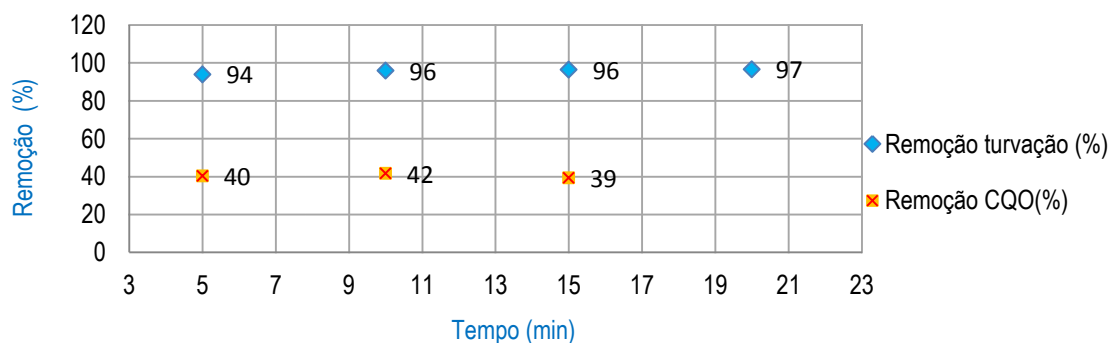
**Figura A7** – Evolução da remoção de turvação e CQO em função da variação da massa de quitosano aplicado, por cada 200 mL de amostra ensaiada e mantendo velocidade e tempo de agitação constante (15 min e 200 rpm).

As condições necessárias a nível de tempo e velocidade de agitação, para um bom desempenho, são somente 5 minutos e 40 rpm, uma vez que para condições superiores de tempo até 20 min e rotação até 200 rpm não existem melhorias significativas, conforme se verifica nos gráficos das Figuras A8 e A9.

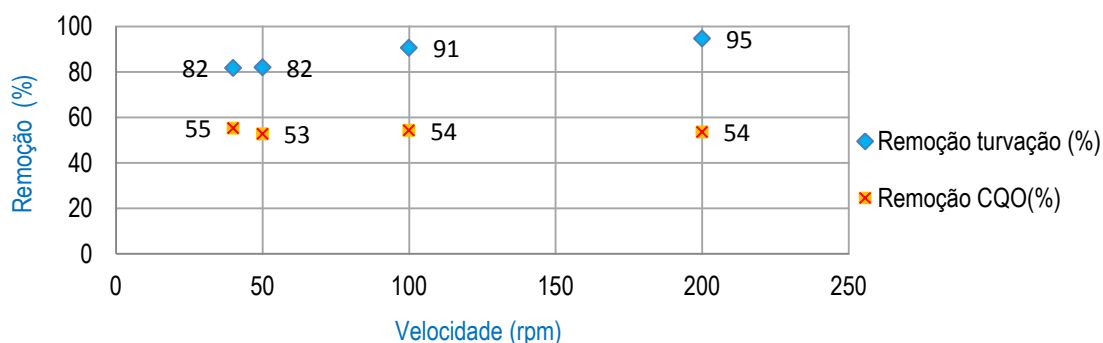
Os gráficos foram obtidos mantendo constante a velocidade de 200 rpm e variando o tempo entre os 5 e 20 min (Fig. A8), e mantendo constante o tempo de agitação em 15 min, variando a agitação entre as 40 e 200 rpm (Fig. A9), sendo em todos eles a dosagem de quitosano aplicada a ideal (0,4 g/200 mL de amostra). Neles é possível observar a pouca influência da variável tempo, uma vez que as remoções de turvação variam somente entre os 94-97% e o CQO entre os 39-42%, respectivamente para o quitosano a 5 g/L, e da velocidade de agitação onde os valores de remoção de turvação situam-se entre os 82-95% e o CQO entre os 54-55%, respectivamente para o coagulante utilizado.



O parâmetro da remoção de turvação com a aplicação do quitosano a 5 g/L, variando a agitação (Fig. A9) é o que apresenta maior amplitude de valores (82% para 40 rpm e 95% para 200 rpm), contudo e uma vez que as remoções de CQO são aproximadas, sendo ligeiramente superior a 40 rpm, não se justifica aumentar a velocidade de agitação para melhorar o rendimento da remoção da turvação, uma vez que esta já é superior a 80%.



**Figura A8** – Gráfico da evolução da remoção de CQO e turvação, em função da variação do tempo de agitação, mantendo a dosagem ideal de quitosano 0,4 g por cada 200 mL de amostra (2 g/L).



**Figura A9** – Gráfico da evolução da remoção de CQO e turvação, em função da variação da velocidade de agitação mantendo a dosagem ideal de quitosano 0,4 g de quitosano por cada 200 ml de amostra (2 g/L).

## Anexo IV

### Tabela da eficiência de remoções dos coagulantes e dosagens otimizadas, usando a mesma amostra sobrenadante diluída 1:2

**Tabela A1** – Comparação da eficiência de remoções dos coagulantes com dosagens e condições otimizadas, usando amostra sobrenadante diluída 1:2.

Coagulante	coagulante (a)	% remoção CQO (b)	% remoção CQO (c)	g O <sub>2</sub> removidos (b)	g O <sub>2</sub> removidos(c)	% Remoção turvação (b)	Volume lamas produzidas (b)
FeCl <sub>3</sub> 40%	8 mL	51	71	6	14	81	330
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> a 8,2% v/v	3 mL	41	65	5	13	73	250
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> a 8,2% v/v	10 mL	63	78	8	16	93	360
quitosano 5g/L	2 g	36	62	4	13	95	250

(a) Calculado para 1L de solução sobrenadante diluída 1:2.

(b) Calculado em relação à solução sobrenadante.

(c) Calculado em relação à solução bruta.

## Anexo V

### Balanço de massa ao tratamento do efluente bruto de suinicultura com os coagulantes e condições selecionadas

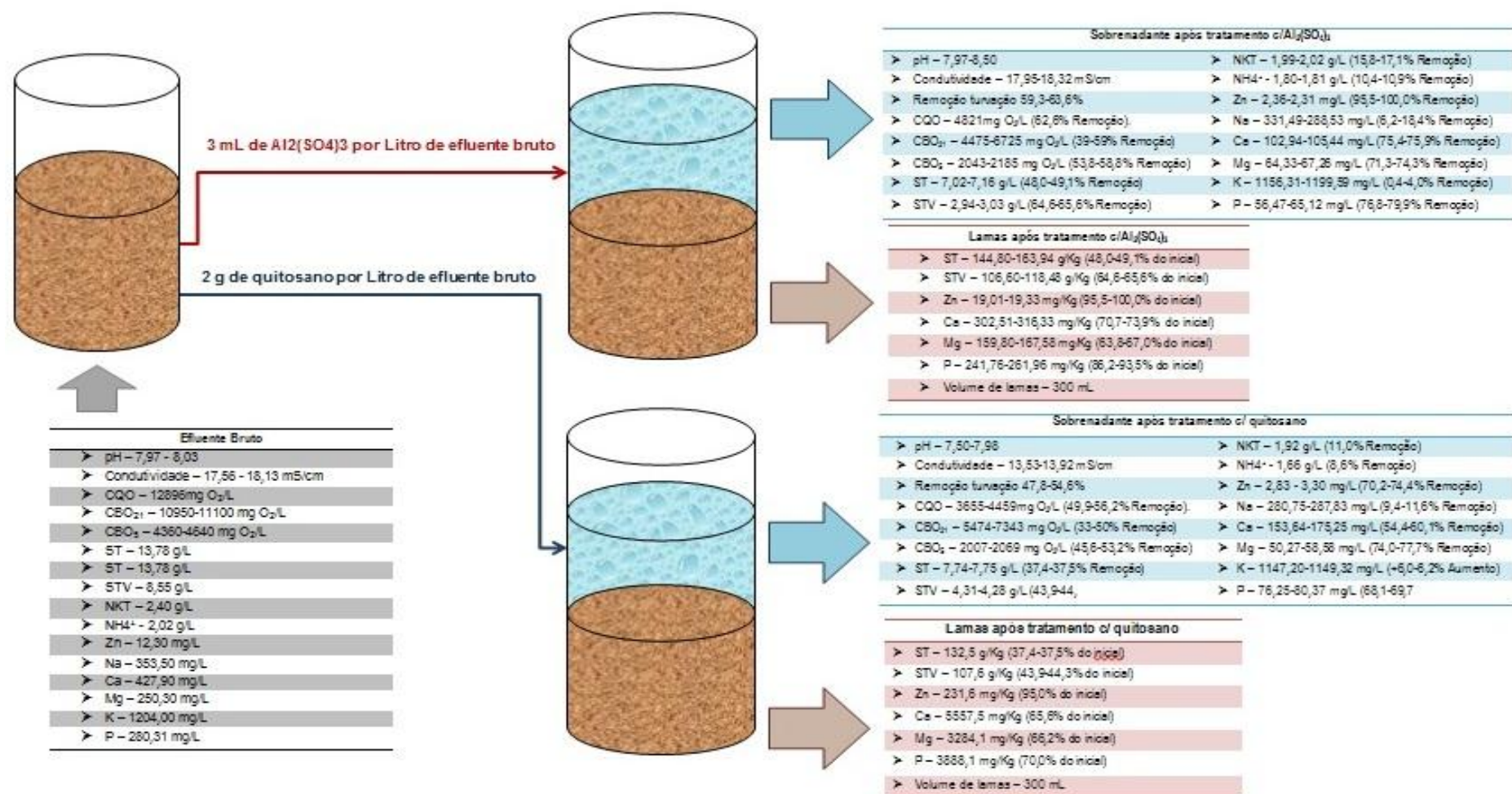


Figura A10 – Balanço de massa da eficiência da aplicação dos coagulantes quitosano e  $Al_2(SO_4)_3$